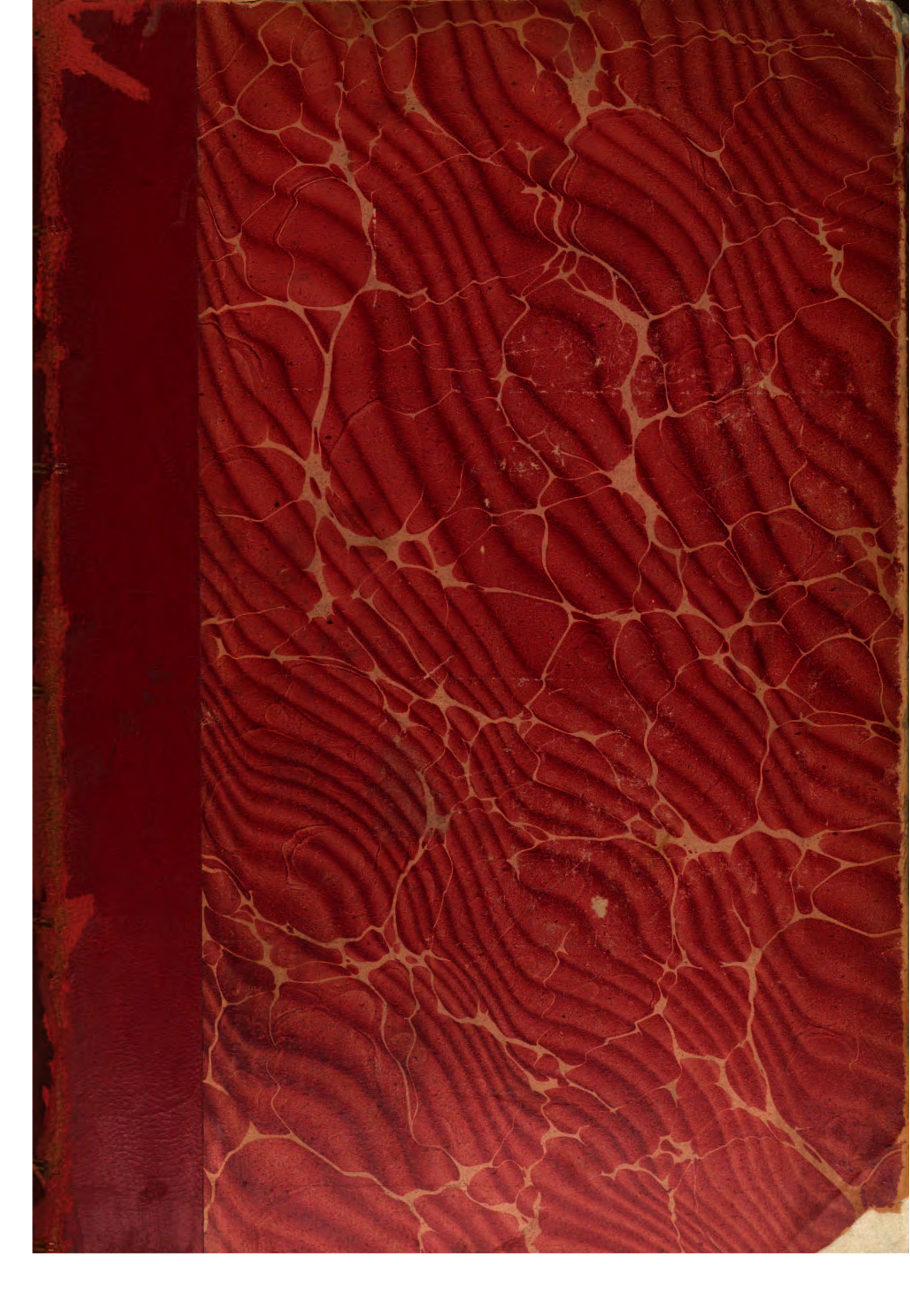
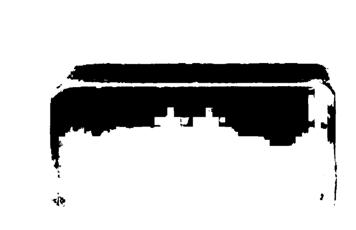




Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Sechster Band — 1. Heft
No. 21

Ausgegeben am 7. April 1909.



LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1909

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Aachen, Lütticherstr. 189 zu senden.

Inhalt.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Literatur der Elektronik.

Das Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik erscheint in Heften. 4 Hefte bilden einen Band zum Preise von 15 Mark.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (München), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Sechster Band

1909

Mit 93 Figuren im Text



LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1910

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Literatur der Elektronik.



Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

6. Band. Jahr 1909. Heft 1.

Originalabhandlungen.

Die Natur des aus radioaktiven Substanzen stammenden α-Teilchens.

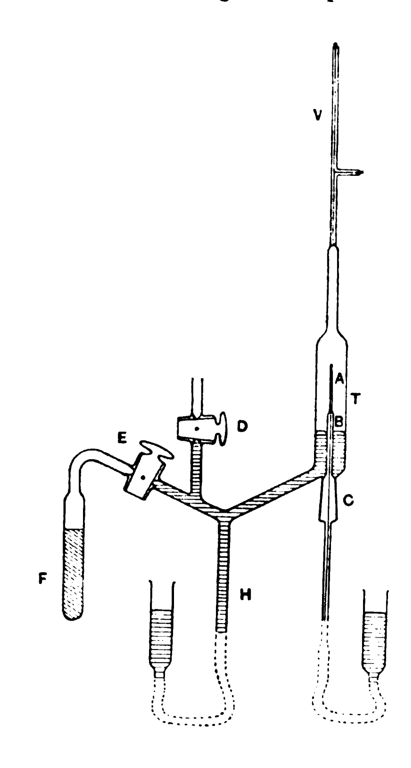
Von **E. Rutherford** und **T. Royds.**

Die durch die Experimentaluntersuchungen der letzten paar Jahre gesammelten Erfahrungen haben eine kräftige Stütze für die Ansicht abgegeben, daß das α-Teilchen ein geladenes Heliumatom ist. Es hat sich indessen als außerordentlich schwierig ergeben, einen entscheidenden Beweis für den Zusammenhang zu liefern. Rutherford und Geiger[1]) haben durch neuere Arbeiten noch weitere Beweise für die Richtigkeit dieses Gesichtspunktes beigebracht. Sie haben die Anzahl der von einem Gramm Radium ausgehenden α-Teilchen gezählt und die Ladung bestimmt, welche jedes Teilchen trägt. Die Werte verschiedener radioaktiver Größen, die auf Grund der Annahme berechnet worden sind, daß das α-Teilchen ein Heliumatom sei, das zwei Einheitsladungen trägt, sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gewonnenen Zahlen befunden worden. Besonders die gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten Wert für die Produktionsgeschwindigkeit von Helium aus Radium und der von Sir James Dewar experimentell bestimmten Geschwindigkeit[2]) ist ein kräftiger Beweisgrund zugunsten der Identität des α-Teilchens mit dem Heliumatom.

Die Methoden, dieses Problem anzugreifen, sind zumeist indirekte gewesen. Sie erforderten die Berücksichtigung der Ladung, die das Heliumatom trägt, und des Wertes von e/m für das α-Teilchen. Der Beweis für die Identität des α-Teilchens mit dem Heliumatom ist un-

1) Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141—173, 1908.
2) Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 280, 1908.

vollständig, solange man nicht nachweisen kann, daß die α-Teilchen, wenn man sie unabhängig von der sie aussendenden Materie ansammelt, aus Helium bestehen. Man könnte beispielsweise anführen, das Auftreten von Helium in der Radiumemanation wäre ein Ergebnis der Austreibung des α-Teilchens, gerade so wie das Auftreten von Radium *A* eine Folge der Austreibung eines α-Teilchens aus der Emanation ist. Wenn für jedes ausgetriebene α-Teilchen ein Heliumatom auftreten würde, so könnten Rechnung und Experiment doch noch über-



einstimmen, und trotzdem könnte das α-Teilchen selbst ein Wasserstoffatom oder ein Atom irgendeines anderen Stoffes sein.

Wir haben kürzlich Versuche zur Prüfung der Frage angestellt, ob Helium in einem Gefäße auftritt, in das die α-Teilchen hineingeschossen worden sind, während die aktive Materie selbst in ein Gefäß eingeschlossen ist, das einerseits dünn genug ist, um die α-Teilchen entweichen zu lassen, andererseits für Helium oder andere radioaktive Produkte undurchlässig ist.

Die Versuchsanordnung ist aus der Figur klar ersichtlich.

Die Gleichgewichtsmenge Emanation aus etwa 140 Milligramm Radium wurde gereinigt und mittels einer Quecksilbersäule in eine dünne Glasröhre A von etwa 1,5 cm Länge zusammengepreßt. Diese dünne Röhre war an die stärkere Kapillare B angeschmolzen. Sie war dünn genug, um die aus der Emanation und ihren Produkten kommenden α-Teilchen entweichen zu lassen, aber stark genug, um dem Druck der Atmosphäre zu widerstehen. Nach einigen Versuchen gelang es Herrn Baumbach, derartig feine Röhren von sehr gleichmäßiger Dicke zu blasen. Die Wandstärke der bei den meisten Versuchen benutzten Röhre betrug weniger als $^1/_{100}$ mm und war hinsichtlich ihres Hemmungsvermögens für die α-Teilchen einer Luftschicht von etwa 2 cm gleichwertig. Da die Reichweite der α-Teilchen aus der Emanation und aus ihren Produkten Radium A und Radium C 4,3 bzw. 4,8 und 7 cm beträgt, so ergibt sich, daß die große Mehrzahl[1]) der von der aktiven Materie ausgesandten α-Teilchen durch die Röhrenwandung entweicht. Die Reichweite der α-Teilchen nach ihrem Durchgange durch das Glas wurde mit Hilfe eines Zinksulfidschirmes bestimmt. Unmittelbar nach der Einführung der Emanation zeigte sich helle Phosphoreszenz, wenn der Schirm nahe an der Röhre stand, verschwand aber praktisch in 3 cm Abstand. Nach einer Stunde war in 5 cm Abstand helle Phosphoreszenz zu beobachten. Dieses Ergebnis steht zu erwarten. Die anfänglich beobachtete Phosphoreszenz rührte hauptsächlich von den α-Teilchen der Emanation und ihres Produktes Radium A (Periode 3 Minuten) her. Im Laufe der Zeit nahm die Menge Radium C, die anfangs null war, allmählich zu, und die α-Strahlen dieses Produktes mit ihrer Reichweite von 7 cm waren imstande, Phosphoreszenz in größerem Abstande zu erregen.

Die Glasröhre A war von einer zylindrischen Glasröhre T von 7,5 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser umgeben, die mittels des Glasschliffes C befestigt war. An das obere Ende von T war eine Vakuumröhre V angesetzt. Die äußere Glasröhre T wurde durch den Hahn D mittels einer Pumpe entlüftet, und die Entlüftung wurde mit Hilfe des mit flüssiger Luft gekühlten Kokosnußkohle-Rohres D vollendet. Mit Hilfe einer an einen Behälter angeschlossenen Quecksilbersäule H wurde Quecksilber in die Röhre T getrieben, bis es das untere Ende der Röhre A erreichte.

1) Die α-Teilchen, die unter sehr schiefem Winkel gegen die Röhre geschossen werden, werden in dem Glase zurückgehalten werden. Der auf diese Weise gehemmte Teil wird unter den Versuchsbedingungen klein sein.

Ein Teil der durch die Wandung der dünnen Röhre entweichenden α-Teilchen wurde durch die äußere Glasröhre und ein Teil durch die Quecksilberoberfläche aufgehalten. Wenn das α-Teilchen ein Heliumatom ist, so muß Helium allmählich aus dem Glas und dem Quecksilber in den luftleeren Raum entweichen, und seine Anwesenheit wird sich dann spektroskopisch nachweisen lassen, wenn man das Quecksilber hebt und die Gase in die Vakuumröhre hineintreibt.

Um jede Möglichkeit einer Verunreinigung des Apparates durch Helium auszuschließen, benutzten wir frisch destilliertes Quecksilber und ganz neue Glasapparate. Ehe wir die Emanation in A einführten, stellten wir die Abwesenheit von Helium experimentell fest. Nach Einführung der Emanation hoben wir von Zeit zu Zeit das Quecksilber und untersuchten die Gase in der äußeren Röhre spektroskopisch. Nach 24 Stunden war keine Spur der gelben Heliumlinie zu sehen; nach 2 Tagen war sie schwach sichtbar; nach 4 Tagen waren die gelbe und die grüne Heliumlinie hell vorhanden; nach 6 Tagen endlich waren alle stärkeren Linien des Heliumspektrums zu beobachten. Das Fehlen des Neon-Spektrums zeigt, daß das vorhandene Helium nicht von einem Eindringen von Luft in den Apparat herrührte.

Es besteht indessen bei diesem Versuche eine mögliche Fehlerquelle. Das Helium mag vielleicht nicht von den α-Teilchen selbst herrühren, sondern aus der Emanation durch die dünne Wandung des Glasrohres herüber diffundiert sein. Um dies zu untersuchen, pumpten wir die Emanation vollständig aus A heraus und komprimierten nach einigen Stunden eine Heliummenge in dasselbe Rohr A, die ungefähr das zehnfache Volumen hatte wie zuvor die Emanation.

Wir entfernten das äußere Rohr T und das Vakuumrohr und ersetzten sie durch einen frischen Apparat. Wir stellten von Zeit zu Zeit Beobachtungen zum Nachweise von Helium in der Röhre T an, und zwar gerade so wie früher, entdeckten aber in einem Zeitraum von acht Tagen keine Spur des Heliumspektrums.

Wir pumpten dann das Helium aus der Röhre A aus und ersetzten es durch einen frischen Vorrat von Emanation. Wir beobachteten ähnliche Ergebnisse wie beim ersten Versuch. Die gelbe und die grüne Heliumlinie traten nach vier Tagen hell auf.

Diese Versuche erbringen somit den bündigen Beweis dafür, daß das Helium nicht durch die Glaswandung hindurch diffundiert sein kann, sondern von den α-Teilchen herstammen muß, welche durch die Wandung hindurchgeschossen wurden. Mit anderen Worten: die Ver-

suche liefern einen entscheidenden Beweis dafür, daß das α-Teilchen, nachdem es seine Ladung verloren hat, ein Heliumatom ist.

Weitere Versuche.

Bei den vorstehend geschilderten Versuchen wurde, wie wir gesehen haben, Helium in der äußeren Röhre erst nach Verlauf von zwei Tagen in genügender Menge beobachtet, um die charakteristische gelbe Linie zu zeigen. Die Gleichgewichtsmenge der Emanation aus 100 Milligramm Radium müßte nun Helium in einer Menge von etwa 0,3 mm^3 täglich hervorbringen. Die in einem Tage hervorgebrachte Menge würde, wenn sie in der äußeren Röhre vorhanden wäre, unter den vorliegenden Versuchsbedingungen ein helles Heliumspektrum liefern. Es erschien somit wahrscheinlich, daß das in das Glas hineingeschossene Helium sehr langsam aus dem Glas in den entlüfteten Raum entweichen muß; würde nämlich das Helium sofort entweichen, so hätte die Gegenwart von Helium wenige Stunden nach Einbringung der Emanation wahrgenommen werden müssen.

Um diesen Punkt eingehender zu untersuchen, wiederholten wir die Versuche mit der Abänderung, daß wir über die dünne Röhre mit der Emanation einen Zylinder aus dünner Bleifolie stellten, die genügend dick war, um die α-Teilchen zurückzuhalten. Vorversuche, über die später berichtet werden soll, zeigten, daß die Bleifolie anfänglich keine nachweisbare Menge Helium enthielt. 24 Stunden, nachdem in die Röhre A ungefähr dieselbe Menge Emanation eingebracht worden war wie vordem, waren die gelbe und die grüne Heliumlinie in der Vakuumröhre hell zu sehen, und nach zwei Tagen war das ganze Heliumspektrum zu beobachten. Im vorliegenden Falle besaß das Heliumspektrum nach einem Tage ungefähr dieselbe Intensität wie bei den Versuchen ohne den Bleischirm nach vier Tagen. Es war also klar, daß die Bleifolie das in sie hineingeschossene Helium weit schneller wieder abgab als das Glas.

Um uns eine Vorstellung über die Schnelligkeit zu bilden, mit der das Helium aus dem Blei entweicht, stellten wir einige weitere Versuche an. Wir entfernten den äußeren Zylinder T und setzten um das dünne Röhrchen mit der Emanation einen kleinen Zylinder aus Bleifolie, der die Luft auf Atmosphärendruck umschloß. Der Bleischirm wurde, nachdem er eine bestimmte Zeitlang der Emanation ausgesetzt gewesen war, entfernt und auf folgende Weise auf Helium hin untersucht: Die Bleifolie wurde in eine Glasröhre zwischen zwei Hähne gebracht. Um eine etwaige Entbindung des in dem Blei vor-

handenen Heliums beim Auspumpen der Luft zu vermeiden, vertrieben wir die Luft durch einen Strom von reinem elektrolytisch gewonnenen Sauerstoff[1]). Dann wurden die Hähne geschlossen, und die Röhre wurde an einen Hilfsapparat angeschlossen; dieser Hilfsapparat war dem ähnlich, der zum Nachweis von Neon und Helium in den Gasen benutzt worden war, die bei Einwirkung der Radiumemanation auf Wasser entstehen[2]). Der Sauerstoff wurde durch Kokosnußkohle absorbiert und die Röhre dann über den Schmelzpunkt des Bleies hinaus erhitzt, um das Helium entweichen zu lassen. Dann untersuchten wir in gewohnter Weise spektroskopisch auf die Anwesenheit von Helium hin. Bei Anwendung dieses Verfahrens erwies es sich als möglich, die Gegenwart von Helium im Blei nachzuweisen, wenn dieses nur vier Stunden lang den von der Emanation ausgehenden α-Strahlen ausgesetzt gewesen war. Nach 24stündiger Exposition traten die gelbe und die grüne Heliumlinie deutlich hervor. Diese Versuche wurden mehrfach mit ähnlichem Erfolge wiederholt.

Wir stellten eine Anzahl von Kontrollversuchen an, bei denen wir Proben der Bleifolie verwendeten, die den α-Strahlen nicht ausgesetzt gewesen waren; wir konnten aber in keinem Falle eine Spur von Helium nachweisen. In ähnlicher Weise wurde die Gegenwart von Helium in einem Zylinder aus Stanniol nachgewiesen, der ein paar Stunden lang über der Emanationsröhre exponiert worden war.

Diese Versuche zeigen, daß das Helium aus dem Blei nicht sofort entweicht, sondern daß eine durchschnittliche Verzögerungsperiode von mehreren Stunden und vielleicht noch mehr vorliegt.

Durch den Nachweis von Helium in der Bleifolie und im Stanniol, geradeso wie im Glas, wird der mögliche Einwand beseitigt, daß das Helium vielleicht irgendwie von Anfang an in dem Glase vorhanden gewesen sein könnte und infolge des Bombardements des Glases durch die α-Teilchen in Freiheit gesetzt worden wäre.

Die Verwendung derartiger dünner Glasröhren mit Emanation liefert ein einfaches und bequemes Verfahren zur Untersuchung der Wirkung einer intensiven α-Strahlung auf verschiedene Stoffe, ganz unabhängig von dem in der Röhre enthaltenen radioaktiven Material.

Aus den vorliegenden Versuchen können wir mit Sicherheit den Schluß ziehen, daß das α-Teilchen nach Verlust seiner Ladung ein

1) Daß die Luft vollständig verdrängt war, zeigte sich durch das Fehlen von Neon in dem schließlich auftretenden Spektrum.

2) Phil. Mag., November 1908.

Heliumatom ist. Andere Gründe sprechen dafür, daß die Ladung gleich der doppelten Einheitsladung ist, die das bei der Elektrolyse des Wassers freiwerdende Wasserstoffatom trägt.

Universität Manchester, 13. November 1908.

(Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 1. März 1909.)

Über die Natrium-Emanation.

Von G. Costanzo.

Im Hefte der „Nature" vom 28. Mai 1908 berichtet Prof. Charles E. S. Phillips über die Ergebnisse einiger seiner Untersuchungen, welche danach streben, die Existenz einer Emanation des metallischen Natriums zu behaupten. Bei einigen Untersuchungen über die Kontakt-Potentialdifferenz zwischen den alkalischen Metallen und dem Glase, beobachtete er, daß ein frisch abgeschnittenes Stück Natrium ein Elektroskop schnell entlud.

Die Untersuchung des Phänomens ließ Prof. Phillips feststellen, daß der Effekt nur dann stattfand, als das Elektroskop negativ geladen, während er für positive Ladungen gering oder gar nicht zu spüren war.

Weiter genügte ein Zelluloidhäutchen, so dünn um die Interferenzfarben zu geben, das Phänomen gänzlich zu verhindern; dies ließ eben denken, der Entladungseffekt wäre einem Dampfe zuzuschreiben. Diese Annahme wurde auch dadurch befestigt, daß ein Luftstrom derart gerichtet, daß er den vermuteten Dampf von der Elektroskopplatte entfernen konnte, die Entladung verhinderte.

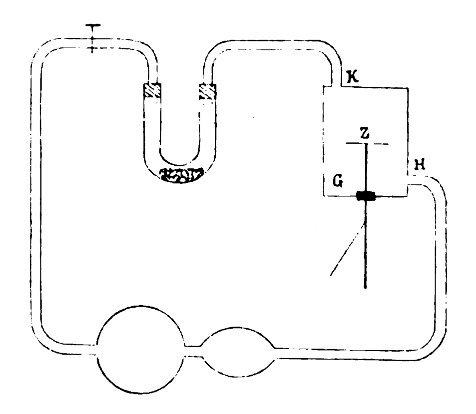
Prof. Phillips berichtet noch, daß bei verlängerter Erwärmung, bis zum Schmelzpunkte des Metalles, jede Wirkung aufhörte, daß sie aber nach einigen Stunden wieder erschien.

Da das Natrium als trocknender Stoff in den Elektroskopen, besonders bei Radioaktivitätsuntersuchungen, benutzt wird, so war ich veranlaßt, einige quantitative Beobachtungen über die von Phillips mitgeteilten Untersuchungen anzustellen, um hauptsächlich zu sehen, bis zu welchem Grade die Versuche über die elektrische Zerstreuung

beeinflußt werden könnten, wenn man das Natrium als trocknenden Stoff brauchen würde.

Obwohl die schnelle Oxydation der Oberfläche des Natriums die Existenz oder Nichtexistenz einer Emanation nicht verdecken kann, begann ich meine Versuche, vorsichtshalber, in einem inerten Gase auszuführen.

Darum bereitete ich Stickstoff, trocknete denselben mittels konzentrierter Schwefelsäure, und füllte damit das mit einem hermetischen Verschlusse versehene Untersuchungsgefäß. Das frisch abgeschnittene Natrium befand sich in einer kleinen Glaskapsel auf der metallischen Platte, welche als Zerstreuungskörper diente. Es wurde ihr eine negative Ladung erteilt, weil die Emanation, nach Phillips' Behauptung, bei Anwendung derselben nachweisbar wird.



Ich maß die vom Elektroskop im trockenen Stickstoffe angegebene gewöhnliche elektrische Zerstreuung ohne Natrium; der Apparat zerstreute durchschnittlich 0,37 Volt alle fünf Minuten. Wurde ins Untersuchungsgefäß ein (ca. 1 g) Stück Natrium gebracht und mit Stickstoff umgeben, so zeigte sich eine durchschnittliche Zerstreuung von 0,33 Volt in fünf Minuten. Das Potential des Elekrometers betrug bei diesen Versuchen zwischen 329 und 305 Volt.

Nach diesem ersten negativen Ergebnisse beschloß ich, die Untersuchung anders zu gestalten, indem ich die oxydierende Wirkung der Luft zuließ, zugleich aber die Masse Luft, welche mit dem Natrium in Berührung kommen sollte, einschränkte.

Von der Annahme ausgehend, daß eine Emanation wirklich existiere, traf ich eine solche Anordnung, daß ein Luftstrom dieselbe nach dem

Zerstreuungskörper des Elektrometers hätte führen können. Die Anordnung des Experimentes ist aus der Figur zu ersehen. Das Aluminiumblattelektroskop trug den Zerstreuungskörper *Z* von oxydiertem Messing in dem metallischen Gefäß *G*, das zur Erde abgeleitet war. Dieses Gefäß, mit hermetischem Verschluß, war mit zwei Öffnungen *H*, *K* versehen, in denen die zwei Zuleitungen eines Gummigebläses mündeten. Dieses aspirierte die Luft des Gefäßes durch *H* und blies sie durch *K* wieder hinein, nachdem dieselbe durch das in der *U*-Röhre enthaltene frisch geschnittene Natrium gegangen war. Die Ladungszerstreuungen wurden aus der Abnahme des Ausschlags des Aluminiumblattes bestimmt, welches ich mittels eines mit mikrometrischem Okular versehenen Mikroskops beobachtete.

Um die Zerstreuungsdifferenzen zu bestimmen, machte ich drei Reihen Beobachtungen.

A. Ich bestimmte den Ladungsabfall, welcher im Laufe von 30 Sek. von der Luftzirkulation erzeugt wurde, während welcher Zeit ich das Gebläse 30 Aspirationen machen ließ. So erhielt ich den Wert der „spontanen“ Zerstreuung.

B. Ich bestimmte den Ladungsabfall nach demselben Verfahren, aber nachdem ich ein frisch geschnittenes Stückchen Natrium (1 g) in eine *U*-Röhre hineingesteckt hatte.

C. Ich machte die gleiche Beobachtung wie die vorige, nachdem ich aber eine doppelt so große Menge Natrium wie in dem Versuche B hineingesteckt hatte.

Die numerischen Resultate, zu denen ich gelangte, sind folgende:

Negative Ladung.

A. Durchschnittliche spontane Zerstreuung in 30 Sek. = 0,25 Volt.

B. Zerstreuung mit 1 g Natrium in 30 Sek.

1. Wert	0,30	Volt	Mittelwert = 0,27 Volt.
2. „	0,30	„	
3. „	0,20	„	

C. Zerstreuung mit 2 g Natrium in 30 Sek.

1. Wert	0,25	Volt	Mittelwert = 0,25 Volt.
2. „	0,25	„	
3. „	0,24	„	

Positive Ladung.

A. Durchschnittliche spontane Zerstreuung in 30 Sek. = 0,50 Volt.

B. Zerstreuung mit 1 g Natrium in 30 Sek.

1.	Wert	0,36	Volt	Mittelwert = 0,37 Volt.
2.	„	0,37	„	
3.	„	0,37	„	

C. Zerstreuung mit 2 g Natrium in 30 Sek.

1.	Wert	0,30	Volt	Mittelwert = 0,33 Volt.
2.	„	0,35	„	
3.	„	0,34	„	

Diese Zahlen führen meines Erachtens, anstatt die Existenz irgendeiner Natrium-Emanation festzustellen, den Nachweis, daß vielmehr seine Wirksamkeit in einer Verminderung der spontanen Zerstreuungen in den Elektroskopen besteht. Diese Wirkung, denke ich, hat darin ihren Grund, daß das Natrium die Spuren Wasserdampf, welche sich auf den isolierenden Stützen kondensiert finden können, absorbiert. Das läßt sich besonders erkennen, wenn man die C-Reihen der Beobachtungen übersieht, woraus sich ergibt, daß die Ladungszerstreuung einen kleineren Wert hat, als in den anderen zwei Reihen.

Eine kleine Zunahme in der Zerstreuung der negativen Ladung wäre aus den Beobachtungen der B-Reihen zu ersehen, da aber diese Zunahme so gering ist, daß sie nur die zweite Dezimalstelle erreicht, so kann sie nicht berechtigen, eine reelle Existenz der Natrium-Emanation zu behaupten.

Aus den mitgeteilten Resultaten darf man auch nicht ein merkwürdiges verschiedenes Verhalten der Zerstreuung für die zwei Arten von Ladungen folgern.

Nach alledem dünkt es mir, daß der von Phillips beobachtete Effekt eines weitergehenden Studiums bedarf, um zu sehen, ob derselbe nicht eher auf besondere Eigenschaften des von ihm verwendeten Natriums zurückzuführen sei. Es könnte in der Tat auch möglich sein, daß dieses eine gewisse Verunreinigung enthielte oder daß es zuvor Emanation absorbiert hätte.

Lissabon, Oktober 1908.

(Eingegangen 28. Oktober 1908.)

Über einige durch Schnee hervorgerufene Ionisationserscheinungen.

Bemerkung zu der Arbeit der Herren G. Costanzo und C. Negro.

Von **K. Bergwitz.**

G. Costanzo und C. Negro berichten in diesem Jahrbuch [1]) über die Ionisierung von Luft, die durch Schnee hindurch getrieben ist. Neben der Annahme, daß diese Ionisierung durch radioaktive in dem Schnee enthaltene Produkte hervorgerufen wird, halten sie es für möglich, daß bei Hindurchstreichen der Luft durch den Schnee „diejenigen" Ionen wieder freigemacht und von der strömenden Luft mitgerissen werden, die bei der Kondensation des Schnees in der freien Atmosphäre als Ansetzkerne (im Sinne der Versuche C. T. R. Wilsons) gedient haben. Ich glaube, daß die letztere höchst befremdliche Hypothese unnötig ist; es genügt vollständig — wie es uns auch die zahlreichen Versuche Jaufmanns zeigen —, anzunehmen, daß der Schnee die aktiven Zerfallsprodukte der *Ra*-Emanation aus der Atmosphäre mit sich führt und dieselben bei längerem Liegen auf der Erde zugleich mit *Ra*-Emanation aus dem Boden aufnimmt.

Ich möchte kurz einige Versuche angeben, die diese Ansicht bestätigen. — Absichtlich wählte ich dieselbe Versuchsanordnung wie G. Costanzo und C. Negro, nur wurde das luftdicht verschlossene zylindrische Metallgefäß durch den bekannten Apparat Elsters und Geitels ersetzt. Die Menge des Schnees betrug $13 \cdot 10^3$ ccm. Es wurde durch Einhalten einer Temperatur von etwa 0^0 Sorge getragen, daß er weder schmelzen noch zusammenfrieren konnte. Er behielt volle 3 Tage hindurch ein flockiges und poröses Aussehen, am vierten war er trotz aller Vorsichtsmaßregeln in sich zusammengefallen. Der Schneefall im Januar, besonders aber der Anfang Februar begünstigte, nachdem ich lange vergeblich gewartet hatte, meine Versuche in bester Weise.

Zunächst (Mitte Januar) wurden Versuche mit Schnee angestellt, der bei starker Kälte und hohem Barometerstande auf das eiserne Dach meiner Veranda gefallen war. Er wurde sofort vorsichtig mit einer Schaufel in das Untersuchungsgefäß gebracht. Die hindurchgetriebene Luft zeigte sich ionisiert und entlud fast zweimal so schnell wie gewöhnliche Luft das Elektroskop. Nach 2 Stunden war von einer aktiven Wirkung des Schnees kaum mehr etwas zu merken.

---

1) Jahrb. d. Rad. u. El. 5, 120, 1908.

Zur zweiten Versuchsreihe diente Schnee, der bei einer Temperatur von —1 bis 0^0 und sehr niedrigem Barometerstande eine Nacht über auf dem Boden des Gartens gelegen hatte, der mit lehmigem Bauschutt durchsetzt, ungefroren und nicht übermäßig durchnäßt war. Auch hier zeigte sich die den Schnee durchstreichende Luft ionisiert. Der Schnee war also aktiv und zwar doppelt so stark als bei dem ersten Versuche. Nach 3 Tagen ließ sich die Aktivität noch gut nachweisen. Eine Messung ergab, daß sie etwa auf die Hälfte gesunken war.

Das Verhalten des Schnees, der nicht mit dem Boden in Berührung gekommen war, zeigt, daß er nicht *Ra*-Emanation, sondern die Produkte *RaB* und *RaC* enthalten hatte. In der Tat ist der Gehalt an *Ra*-Emanation in der freien Atmosphäre so gering, daß die etwa im Schnee vorhandene Menge unter der Empfindlichkeitsgrenze der Methode liegt. Dagegen ist sehr wohl möglich, daß der Schnee, besonders wenn er mit negativer Ladung die Atmosphäre durchfallen hat, erhebliche Mengen „induzierter“ Aktivität, d. h. *RaA*, *B*, *C* aufnehmen konnte. Der Schnee des zweiten Versuchs dagegen ist offenbar vom Boden aus mit *Ra*-Emanation infiziert worden, wie sich aus der langen Dauer der Wirksamkeit ergibt. — Anschließen möchte ich noch folgenden Versuch: Am 28. Januar hatten wir starken Rauhreif. Ich benutzte die Gelegenheit und entfernte den starken Rauhreif, der sich in dicker Kruste auf den Drähten der Lichtleitung der städtischen Zentrale befand. Er erwies sich, wie schon Jaufmann gezeigt hat, sehr aktiv, viel stärker als der Schnee, verlor aber seine Wirkung sehr bald.

(Eingegangen 10. Februar 1909.)

Über eine Beziehung zwischen der Wellenlänge und der chemischen Wirkung des Lichtes.

Von **J. Stark.**

Die Voraussetzung für alle chemischen Wirkungen des Lichtes ist, daß von dem Körper, in welchem sie stattfinden, Strahlungsenergie absorbiert wird. Insofern hierbei die primäre chemische Wirkung eine Dissoziation von chemisch aneinander gebundenen Atomen ist, wird die absorbierte Lichtenergie direkt oder indirekt zur Leistung der Dissoziationsarbeit verwendet.

Die bis jetzt bekannten chemischen Wirkungen ultraroter Lichtstrahlen sind sehr wenig zahlreich, zahlreicher sind die bekannten chemischen Wirkungen roten und gelben Lichtes, noch zahlreicher diejenigen blauer und violetter Strahlen, schon jetzt kaum übersehbar sind die chemischen Wirkungen ultravioletten Lichtes und wohl jeder zusammengesetzte Körper wird durch die Absorption von Röntgenstrahlen, die wir als Licht von sehr kleiner Wellenlänge zu betrachten haben, chemisch verändert. Gemäß dieser statistischen Erfahrung nimmt also die Chance für eine chemische Wirkung des Lichtes im Spektrum in der Richtung von langen nach kurzen Wellen zu; sie läßt sich auf Grund unserer Kenntnis von der atomistischen Struktur chemischer Verbindungen mit Hilfe der Lichtquantenhypothese auch theoretisch begründen.

In der üblichen Sprache der Chemie wird die Bindung zwischen den Atomen, welche ein molekulares Individuum konstituieren, durch Valenzen bewerkstelligt, welche auf gewissen punktförmigen Stellen der Atomoberflächen lokalisiert sind. In der physikalischen Interpretation dieser Auffassung wird die Bindung eines Atoms an ein zweites durch die elektrischen Kraftlinien bewirkt, welche von einem auf der Oberfläche des ersten Atoms sitzenden negativen Elektron ausgehen und an ausgedehnte positive Sphären des zweiten Atoms sich geheftet haben. Ein solches Elektron habe ich an früheren Stellen [1]) ein gebundenes Valenzelektron genannt. Beim Zustandekommen einer chemischen Bindung wird an jedem bindenden Valenzelektron ein gewisses Quantum Energie frei; umgekehrt muß bei der Lösung der Bindung an jedem Valenzelektron ein ebenso großes Quantum von Dissoziationsarbeit geleistet werden. Besitzt das molekulare Individuum eine gewisse Translationsgeschwindigkeit, so ist an ihm ein gewisses Quantum kinetischer Energie lokalisiert.

Die Tatsache, daß die Energie (Dissoziationsarbeit) einer chemischen Verbindung in einzelne Quanten auf die einzelnen gebundenen Valenzelektronen verteilt ist, und die Tatsache, daß infolge der molekularen Struktur eines Körpers seine innere kinetische Translationsenergie zur Teilung in molekulare Quanten gezwungen ist, sind die zwei ersten Faktoren, welche den Mechanismus der chemischen Wirkung des Lichtes bedingen.

Der dritte Faktor, der zur eindeutigen Ermittelung dieses Mechanismus nötig ist, wird durch die Lichtquantenhypothese gegeben. Nach

1) Dieses Jahrb. 5, 124, 1908.

dieser ist die Energiemenge, welche ein elektromagnetischer Resonator aufnimmt oder abgibt, ein ganzes Vielfaches z des Quantums $h\frac{c}{\lambda}$, wo $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg · sec das Plancksche Wirkungselement, c die Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge im Vakuum ist. Die Energiemenge $hz\frac{c}{\lambda}$, welche an einem Elektron zur Absorption kommt, kann entweder direkt an gebundenen Valenzelektronen zur Absorption gelangen und so zu einer primären photochemischen Reaktion [1]) (Dissoziation) führen oder sie kann durch Vermittelung eines Zusammenstoßes des absorbierenden Moleküls mit einem anderen Molekül in kinetische Energie verwandelt werden und dieses Quantum kinetischer Energie mag schon bei dem ersten Stoße oder bei einem folgenden Zusammenstoße zum Teil oder ganz in die Dissoziationsarbeit bei der Lösung einer chemischen Verbindung transformiert werden (thermophotochemische Reaktion [2])). Es wurde bereits an früherer Stelle auf die Wichtigkeit des Umstandes hingewiesen, daß, wenn überhaupt elektromagnetische Energie eines Resonators auf einem Molekül in kinetische molekulare Energie transformiert wird, dann mindestens die Energiemenge $h\frac{c}{\lambda}$ umgesetzt wird; dadurch wird das Auftreten von Molekülstrahlen von beträchtlicher Energie oder auch mit anderen Worten eine hohe „optische" Temperatur an den absorbierenden Molekülen bedingt.

Aus der Kombination der Erfahrung der atomistischen Struktur der chemischen Moleküle und ihrer Energie (Dissoziationsarbeit) mit der Lichtquantenhypothese ergibt sich in energetischer Hinsicht folgende quantitative Relation zwischen der wirkenden Wellenlänge und der Energie der von ihr veranlaßten Reaktion für das einzelne Molekül. Es sei Σe_c die Summe aller Quanten von Dissoziationsarbeit, welche an den zuvor gebundenen Valenzelektronen des einzelnen Moleküls bei ihrer Lösung geleistet wird. Wenn dann die Wellenlänge λ die damit charakterisierte chemische Wirkung hervorbringen soll, so muß die Bedingung erfüllt sein

$$zh\frac{c}{\lambda} > \Sigma e_c\,.$$

Da der Fall $z = 1$ der häufigste sein wird, so können wir auch setzen

$$h\frac{c}{\lambda} > \Sigma e_c$$

1) Physik. Zeitschr. 9, 889, 1908.
2) Physik. Zeitschr. 9, 894, 1908.

oder

$$\lambda < \frac{h c}{\Sigma e_c}.$$

Beschränken wir die weitere Betrachtung auf die indirekte oder thermophotochemische Reaktion, so ist folgendes klar. Der energetische Wert der Dissoziation einer gewissen Verbindung hat eine bestimmte Größe Σe_c; damit eine Wellenlänge diese Dissoziation vorbringen kann, muß sie mindestens gleich $\frac{h c}{\Sigma e_c}$ sein. Je kleiner sie indes ist, desto größer wird für sie die Chance der chemischen Wirkung; denn ein um so kleinerer Bruchteil des Energiequantums in kinetischer Form genügt dann zur Leistung der Dissoziationsarbeit; oder es können sogar zwei oder mehr Teile des Energiequantums $\frac{h c}{\lambda}$ in kinetischer Form dahin gelangen, an zwei oder mehr Molekülen die Dissoziation zu bewirken. Diese Beziehung läßt sich auch folgendermaßen formulieren. Durch die Vermittelung der ungeordneten Zusammenstöße der Moleküle wird die von einem Resonator absorbierte Energiemenge $z h \frac{c}{\lambda}$ in thermisch ungeordnete Wärmeenergie degradiert; bei gegebenem Wert der Dissoziationsarbeit Σe_c einer gewissen chemischen Wirkung ist hierbei die Chance für die Bildung von molekularen Quanten kinetischer Energie $e_k \geqq \Sigma e_c$ um so besser, je kleiner λ ist.

Anhang.

Die vorstehenden Ausführungen sind implizite bereits in der Mitteilung über die zerstäubende Wirkung des Lichtes und die optische Sensibilisation (Physik. Zeitschr. 9, 894, 1908) enthalten. Es mag indes nicht überflüssig sein, daß sie hier auch explizite gegeben wurden. Zur weiteren Begründung der früheren Mitteilung seien hier folgende Bemerkungen nachgetragen.

Von geschätzter Seite wurde gegen die von mir vorgeschlagene Erklärung der zerstäubenden Wirkung des Lichtes der Einwand erhoben, daß ein Resonator auf einem Molekül, der aus einer einfallenden Strahlung ein Lichtquantum aufgenommen hat, es wahrscheinlich bis zum nächsten Zusammenstoß wieder ausgestrahlt haben werde, so daß durch den Zusammenstoß kein Molekülstrahl entstehen könne. Dieser Einwand scheint mir auf Grund folgender Überlegung nicht haltbar zu sein. Die absorbierenden Resonatoren von Molekülen befinden sich dauernd in dem Feld der einfallenden Strahlung; sie können

darum die durch Ausstrahlung verlorene Energie sofort wieder aus der Einstrahlung decken. Oder mit anderen Worten: zwischen Einstrahlung und Ausstrahlung stellt sich ein Gleichgewicht her, in welchem einzelne Resonatoren für ein Zeitintervall mit Energie gefüllt sind, welches größer ist als das Zeitintervall zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen. Durch den Zusammenstoß ihrer Moleküle wird ihre elektromagnetische Energie in molekulare kinetische verwandelt. Die dadurch aus der elektromagnetischen Form verschwindende Energiemenge oder die absorbierte, vom materiellen Körper zurückgehaltene Lichtmenge ist um so größer, je kleiner die Zeitintervalle zwischen aufeinander folgenden molekularen Zusammenstößen sind, also je größer im Falle eines Gases der Totaldruck oder je höher die Temperatur ist. Auf diese Verhältnisse habe ich bereits an einer früheren Stelle [1]) (§ 5. Thermische Absorption des Lichtes im Bandenspektrum) unter Beziehung auf Beobachtungen von K. Ångström [2]) hingewiesen.

Zum Ersatz der von mir gegebenen Erklärung der zerstäubenden Wirkung des Lichtes wurde von zwei verschiedenen geschätzten Seiten folgende Erklärung vorgeschlagen. Bei den Körpern, an welchen bis jetzt die Zerstäubung beobachtet wurde, tritt gleichzeitig der lichtelektrische Effekt auf. Wenn nun bei diesem Effekt ein negatives Elektron zur Emission gebracht, ihm also ein Moment erteilt wird, dann muß das emittierende Molekül ein entgegengesetzt gleich großes Moment erhalten und infolge dieses Rückstoßes wird es unter Umständen aus der Licht absorbierenden Oberfläche herausgeschleudert werden. Eine einfache Rechnung ergibt indes, daß diese Erklärung quantitativ unzureichend ist. Wie nämlich die Beobachtung ergeben hat, ist die maximale Geschwindigkeit der von ultraviolettem Licht erzeugten Kathodenstrahlen kleiner als $1{,}7 \cdot 10^8$ cm · sec^{-1}. Nehmen wir die Masse des Elektrons rund zu $5{,}4 \cdot 10^{-4}$, diejenige des emittierenden Moleküls zu 100 bezogen auf Wasserstoff gleich 1, so ergibt sich für das emittierende Molekül eine Rückstoßgeschwindigkeit von $9 \cdot 10^2$ cm · sec^{-1}; die ihr entsprechende kinetische Energie beträgt nur $6{,}5 \cdot 10^{-19}$ erg, während die mittlere kinetische Energie eines Gasmoleküls bei einer absoluten Temperatur von 300^0 bereits $6 \cdot 10^{-14}$ erg beträgt. Eine so geringe Zunahme der kinetischen Energie infolge des Rückstoßes

1) Physik. Zeitschr. **8**, 889, 1908.

2) K. Ångström, Arkiv f. Mat., Astron. och Fysik **4**, Nr. 30, 1908; E. v. Bahr, Diss. Upsala 1908.

ist nicht ausreichend, die Arbeit zum Austritt des Moleküls aus einer festen oder flüssigen Oberfläche zu leisten.

Aachen, Februar 1909.

(Eingegangen 15. Februar 1909.

Der Lichtbogen, sein Mechanismus und seine Anwendungen. Ein mächtiges Hilfsmittel der Wissenschaft und der Industrie.

Von **Ch. Eug. Guye**[1]).

Als im Jahre 1783 der Hof Ludwigs XVI. inmitten allgemeiner Begeisterung den unsterblichen Versuchen der Brüder Montgolfier beiwohnte, richtete ein skeptischer Edelmann an Benjamin Franklin die Frage: „Wozu dienen solche Ballons?" Der Angeredete antwortete bekanntlich einfach: „Wozu dient ein neugeborenes Kind?"

Die hübsche Antwort Franklins würde in der Geschichte der wissenschaftlichen Entdeckungen recht oft am Platze sein. In der Tat, das Kind kann zum Manne werden, und sogar zuweilen zu einer in der Welt der Wissenschaft und Industrie beachtenswerten Persönlichkeit. Das gilt auch für den Lichtbogen.

Im Jahre 1800 gelangte Sir Humphrey Davy in den Besitz einer Batterie von zweitausend Elementen, die ihm aus dem Betrage einer Sammlung dargeboten wurde. Er hatte die beiden Pole dieser Batterie mit zwei Kohlestäbchen verbunden und sah, als er diese Stäbchen zu gegenseitiger Berührung gebracht hatte und sie dann langsam wieder auseinander zog, ein bescheidenes Flämmchen auftreten, das durch den heißen Luftstrom die Gestalt eines Bogens erhielt, und dem er deshalb den Namen voltaischer Lichtbogen gab.

Der Lichtbogen ist seit seiner Entdeckung nicht nur die mächtigste Lichtquelle geworden, sondern auch die Elektrochemie und die Elektrometallurgie rechnen ihn zu der Zahl ihrer wertvollsten Hilfsquellen. Gleichzeitig ist er eines der gewaltigsten Hilfsmittel,

---

1) Vortrag gehalten auf der 91. Jahresversammlung der Schweizerischen naturforschenden Gesellschaft zu Glarus, 1908.

die dem Forscher zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen zur Verfügung stehen.

Seit etwa einem Jahrzehnt erwartet man sogar von ihm eine ökonomische und beinahe soziale Umwälzung. Das Problem der Bindung des Stickstoffs der Atmosphäre, das heißt die Herstellung von Stickstoffverbindungen und folglich einer ganzen Gruppe chemischer Düngemittel in großer Menge und zu billigem Preise ist durch die unmittelbare Verbrennung des Stickstoffs und des Sauerstoffs der Luft im Innern des Lichtbogens in Angriff genommen worden.

Abgesehen von diesen großartigen Anwendungen, bei denen die Energie der Naturkräfte nach Hunderttausenden von Pferdestärken verbraucht wird, hat der Lichtbogen noch zu einer ganzen Reihe weniger bedeutender Verwendungen Anlaß gegeben, über die noch ein paar Worte zu sagen sein werden. Vor allen Dingen hat er es möglich gemacht, mit Erfolg und unter weit günstigeren Bedingungen als bei allen früheren Versuchen an die wichtige Aufgabe der drahtlosen Telephonie heranzutreten.

Wissenschaft und Industrie können keinen gefügigeren und ergebeneren Diener haben.

I. Beschreibung der Erscheinung des Lichtbogens.

Wir wollen uns zunächst kurz die beobachteten Tatsachen vergegenwärtigen, und zwar wollen wir, der größeren Klarheit halber, den Lichtbogen zwischen Kohleelektroden betrachten, der eben um der Wichtigkeit seiner Anwendungen willen am besten bekannt und am gründlichsten untersucht ist.

Entwirft man mit Hilfe einer Linse das Bild der Kohlen einer Gleichstrombogenlampe auf einen Schirm, so erkennt man zunächst, daß der Bogen selbst viel weniger Glanz besitzt als die zur Glut gebrachten Enden der Kohle.

Die positive Kohle leuchtet übrigens stärker als die negative, ein Zeichen für eine höhere Temperatur; überdies höhlt sie sich kraterförmig aus, während die negative Kohle sich von selbst zu einer Spitze formt.

Die Temperatur der positiven Kohle ist von Violle auf 3500^0 bewertet worden, die der negativen Kohle auf 2700^0, während die Temperatur des Bogens im allgemeinen höher liegen wird als die der Kohlen. Das geringe Leuchtvermögen des Bogens wird nur von seiner gasförmigen Natur und von dem geringen Emissionsvermögen her-

rühren, das den Gasen zukommt, wenn nicht die Lumineszenzerscheinungen mitwirken, wie sie beispielsweise in den Geißlerschen Röhren so charakteristisch auftreten.

Weiter ist wichtig zu bemerken, daß die leuchtende Oberfläche des positiven Kraters um so ausgedehnter ist, je beträchtlicher die Stromstärke ist; die spezifische Leuchtkraft dieser Oberfläche aber, das heißt die von einem Quadratmillimeter ausgestrahlte Lichtmenge bleibt, ganz unabhängig von der Stromstärke, nahezu dieselbe.

Es scheint demnach, daß die Temperatur des positiven Kraters von der Stromstärke unabhängig ist, und daß dieser Temperatur durch einen physikalischen Vorgang eine Grenze gesetzt wird. Nach der Auffassung vieler Physiker soll diese Temperatur die Siedetemperatur des Kohlenstoffs sein.

Schließlich sei noch daran erinnert, daß sich die positive Kohle viel schneller abnutzt als die negative, und daß man deutlich eine Überführung von Materie von der positiven zur negativen Kohle feststellen kann (Blondel).

Das sind im großen und ganzen die Erscheinungen, die man in Luft bei Atmosphärendruck beobachtet. Arbeitet man im Vakuum, so bleiben bis auf die Wirkung des Sauerstoffs, welche die Verbrennung der Kohlen und das Zischen des Bogens hervorruft, die Erscheinungen in ihren Hauptzügen dieselben.

II. Theorie des Bogens.

Obschon man den voltaischen Lichtbogen bereits seit mehr als einem Jahrhundert kennt, und obschon man ihn in Anlagen verwendet, die Hunderttausende von Pferdekräften verbrauchen, ist seine Wirkungsweise doch in vielen Punkten unerklärt geblieben. Der Lichtbogen ist nämlich ein besonderer Fall des allgemeinen Phänomens der elektrischen Entladung durch Gase, eines Phänomens, das besonders kompliziert und dessen Erforschung äußerst schwierig ist.

Fleming meinte, daß der Lichtbogen durch Kohlenstoffteilchen erzeugt würde, die von der negativen Kohle losgerissen würden, daß diese negativ geladenen Teilchen also als Träger der Elektrizität dienten, und daß der durch den Bogen fließende Strom ein richtiger Konvektionsstrom wäre.

Diese elektrisierten Kohleteilchen sollten die positive Kohle beim Auftreffen erhitzen und sie kraterförmig aushöhlen, wie es ein Sandstrahl tun würde. Diese sehr einfache Erklärung, in der etwas Richtiges steckt, genügt heutzutage nicht mehr.

Die heutigen Physiker haben es sich zur Aufgabe gemacht, das Phänomen des Lichtbogens unter die allgemeinen Gesetze der elektrischen Entladung durch Gase einzureihen. Sie nehmen deshalb zu seiner Erklärung die Phänomene der Dissoziation der Materie in Anspruch, der Atomdissoziation, die uns besonders durch die Radioaktivität und die Kathodenstrahlen vertraut geworden sind, und die für die Erklärung der physikalischen Vorgänge immer mehr an Bedeutung gewinnen.

Zwei hervorragenden Fachgelehrten, den Herren J. J. Thomson und J. Stark, ist es ungefähr gleichzeitig gelungen, eine Theorie für die Wirkungsweise des Lichtbogens aufzustellen, die in ihren Hauptzügen befriedigt und den gegenwärtigen Vorstellungen vom Mechanismus der Elektrizitätsleitung in Gasen entspricht. Ich werde mir gestatten, diese Theorie in kurzen Zügen hier anzuführen. Zuvor aber will ich auf einen fundamentalen Punkt aufmerksam machen: Der Lichtbogen kann nur dann übergehen oder bestehen bleiben, wenn die negative Elektrode oder Kathode zur Glut gebracht ist, mag nun diese Glut durch den Strom selbst hervorgerufen sein oder durch irgendwelche äußere Einwirkung (Übergang eines elektrischen Funkens, künstliche Heizung usf.).

Die neueren Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Gase haben nun ergeben, daß jeder zum Glühen gebrachte Körper negative Elektronen oder Korpuskeln aussendet, und zwar in um so größerer Menge, je höher seine Temperatur ist.

Diese negativen Elektronen also, dieser Atomstaub wird mit großer Geschwindigkeit seitens der Kathode ausgeschleudert werden und auf die in der Nähe dieser Elektrode befindlichen Gas- oder Dampfmoleküle aufprallen.

Für den Fall, daß die Anode genügend nahe ist, ist sogar die Annahme möglich, daß die Elektronen unmittelbar auf die Anode auftreffen.

Aus diesen Zusammenstößen ergibt sich eine neue Atomdissoziation, der man den Namen Ionisation beigelegt hat. Mit anderen Worten: eine gewisse Anzahl von Molekülen oder Atomen der Gasatmosphäre, welche die Elektroden umspült, wird durch diese Zusammenstöße zertrümmert, und jeder der bei dieser Dissoziation entstehenden Teile wird dann ein elektrisch geladenes Zentrum; der eine Teil bildet das (positiv geladene) elektropositive Ion, der andere das (gleich stark negativ geladene) elektronegative Ion.

Diese Ionen befinden sich nun in einem elektrischen Felde; sie

werden sich infolgedessen nach entgegengesetzten Richtungen bewegen, und zwar die einen auf die Kathode, die anderen auf die Anode zu; dabei werden sie auf ihrem Wege ihrerseits wieder mit anderen Molekülen oder Atomen zusammenstoßen und diese ionisieren.

Das Ergebnis dieses Prozesses ist schließlich ein richtiges Bombardement der Kathode durch die positiven Ionen und der Anode durch die negativen Ionen und Elektronen. Dieses Bombardement nun wird die Temperatur erhöhen und besonders die Kathode glühend erhalten, wie es für die immer wieder neue Emission weiterer Elektronen erforderlich ist. Dieses Bombardement wird also die Dauer des Bogens gewährleisten.

Das ist in großen Zügen die moderne Theorie des Lichtbogens ohne alle Rechnungen und ohne jegliche Erörterung über die Gründe und über die Einwände, die man gegen sie erheben kann.

Wenn wir die Folgerungen aus dieser Theorie gegenwärtig in quantitativer Hinsicht auch noch nicht vollständig zu bestätigen vermögen, so befriedigt sie doch in qualitativer Hinsicht. Sie beruht in erster Linie auf der Ionisation des Mediums, und daraus ergibt sich die wichtige Folgerung, die übrigens auch mit der Erfahrung in Einklang steht, daß jede Ursache, die auf eine Ionisation des Mediums hinwirkt, den Übergang des Bogens erleichtern wird, während jede Ursache, welche dieser Ionisation entgegenwirkt, den Bogen auszulöschen suchen wird. Wir werden auf diese Frage zurückkommen, wenn wir von der Stabilität des Bogens sprechen werden.

III. Wirkungsweise des Lichtbogens.

Wenn der Mechanismus des Bogens, wie gesagt, noch in mancher Hinsicht dunkel ist, so kann man zum Glück für die Industrie den Bogen nutzbar machen, ohne diesen Mechanismus zu kennen. Wir brauchen nur die Regel zu kennen, die wir befolgen müssen, um ihn auszunützen: welche Kraft er verbraucht, welchen Strom er absorbiert, welche elektrische Spannung er verlangt, welche Wärme er entwickelt usw. Diese experimentell festgestellten Verhältnisse gestatten dann den Ingenieuren und Technikern, den Lichtbogen zu dem mächtigen Bundesgenossen zu machen, dessen zahlreiche Dienste hervorzuheben ich mir zur Aufgabe gestellt habe.

Die Aufstellung einer grundlegenden Beziehung zwischen der elektrischen Spannung, der Stromstärke und der Länge des Lichtbogens zwischen Kohlen verdanken wir Frau Ayrton. Bezeichnen wir mit e

die elektrische Spannung, gemessen an einem zwischen den beiden Kohlen liegenden Voltmeter, mit l die Länge des Bogens, das heißt den Abstand der beiden Kohlen voneinander, und mit i die durch den Bogen fließende Stromstärke, so lautet die von Frau Ayrton experimentell gefundene Beziehung:

$$e = A + Bl + \frac{C + Dl}{i}.$$

A, B, C, D sind hier vier Konstanten, die hauptsächlich von der Natur der benutzten Kohlen und von der Atmosphäre abhängen, in welcher der Bogen übergeht.

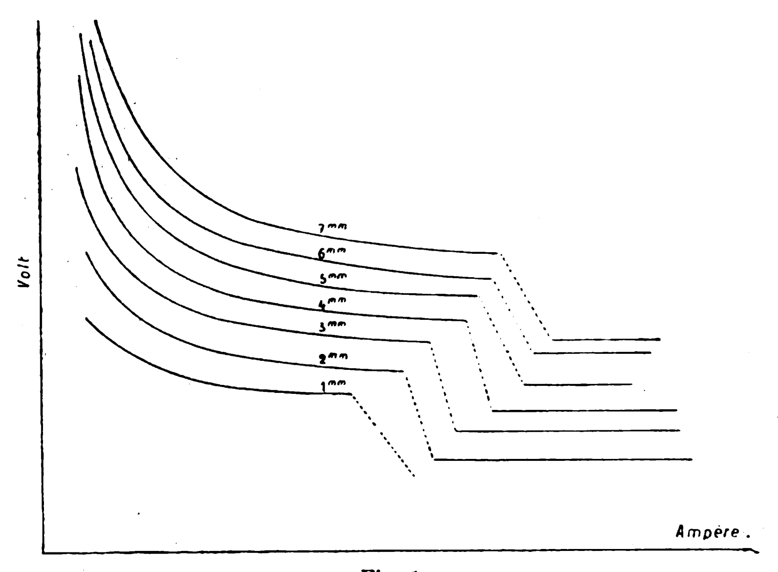


Fig. 1.

Wir wollen hier die für den Spezialforscher übrigens sehr lehrreichen Entwicklungen und Folgerungen beiseite lassen, die man aus der algebraischen Diskussion dieser Formel ziehen kann. Wir wollen uns damit begnügen, das Gesetz, das Frau Ayrton aufgestellt hat, graphisch in der Weise darzustellen, daß wir zu Ordinaten die Spannung e an den Kohlen und zu Abszissen die Stromstärke i nehmen, und dies für verschiedene Bogenlängen durchführen (siehe Fig. 1).

Wir erhalten dabei eine Schar von Kurven, die Hyperbeln sind und in einem einzigen Diagramm alle Verhältnisse der Wirkungsweise des Lichtbogens zwischen Kohleelektroden darstellen.

Sehen wir von dem rechten Ende der Figur ab, das sich auf den zischenden Bogen bezieht (ein Phänomen, das man an kurzen und intensiven Bögen in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre beobachtet), so können wir aus diesem Diagramm einige wichtige Schlüsse ziehen.

1. Kurze und intensive Bögen erfordern zu ihrem Betriebe eine verhältnismäßig schwache Spannung. Dagegen können lange Bögen von geringer Intensität nur bei Verwendung sehr hoher Spannungen bestehen.

2. Wie nahe auch die Kohlen zueinander sein mögen, und welches auch die Stromstärke sein mag, man muß, damit der Bogen überhaupt übergehen kann, über eine gewisse Minimalspannung verfügen (die in der Formel durch das Glied A ausgedrückt wird).

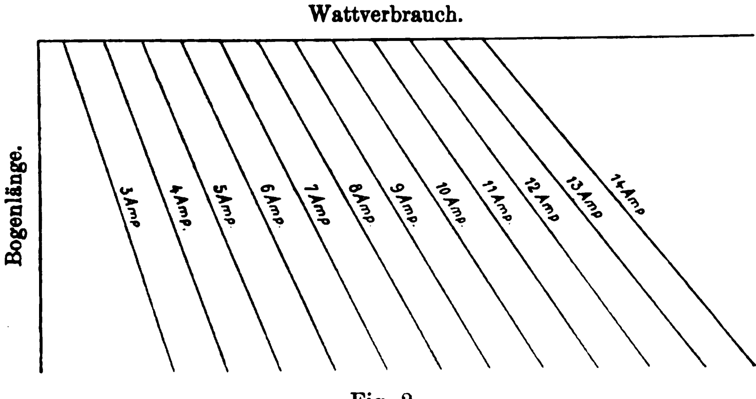


Fig. 2.

Diese Grenzspannung, von der an der Bogen möglich wird, hat den Physikern lange Zeit Schwierigkeiten bereitet. Zu ihrer Erklärung hatte man die Existenz einer elektromotorischen Gegenkraft im Bogen zu Hilfe genommen. Heutzutage hat sie in den neuen Theorien, deren Grundzüge wir oben dargestellt haben, eine befriedigende Erklärung gefunden.

An die vorstehenden Kurven läßt sich noch eine weitere Betrachtung anknüpfen, die besonders vom praktischen Gesichtspunkte wichtig ist; sie betrifft die hauptsächlich in Form von Wärme im Bogen verbrauchte Arbeit.

Aus den Arbeiten der Frau Ayrton geht gleichfalls hervor, daß diese Arbeit sich durch gerade Linien darstellen läßt (siehe Fig. 2). Daraus folgt: Diese Arbeit nimmt bei Bögen von derselben

Stromstärke proportional mit der Länge des Bogens zu; für Bögen von derselben Länge nimmt sie proportional mit der durch den Bogen fließenden Stromstärke zu.

Das sind die charakteristischsten experimentell gefundenen Gesetze für die Arbeitsweise des Gleichstrombogens zwischen Kohlen. Mit anderen numerischen Konstanten gelten sie gleichfalls für kurze Bögen zwischen Metallen [1]).

Die Kenntnis der Gesetze, die in diesen Diagrammen zusammengefaßt sind, ist offenbar für den Praktiker insofern von großem Nutzen, als sie ihm zur Richtschnur dienen und ihm angeben können, in welchem Sinne die Vorgänge verlaufen. Man darf indessen ihre Bedeutung nicht überschätzen; sie gestatten meistens keine Berechnung, für die auch sonst die Zahlenwerte fehlen. Die Bögen, an denen diese Diagramme aufgestellt sind, sind kurze Gleichstrombögen von mittlerer Stromstärke in ruhiger Luft, wie man sie eben im Laboratorium erzeugt.

Die in der Industrie verwendeten Bögen haben oft eine tausendfach größere Stärke, sie werden durch Magnetfelder oder durch kräftige Luftströme angeblasen und deformiert, und sie gehen schließlich häufig in einer Atmosphäre über, deren Zusammensetzung eben von den Reaktionen abhängt, die in dem Ofen entstehen.

Es ist leicht verständlich, daß dann die Ionisation und die Diffusion der Ionen unter anderen Bedingungen vor sich gehen müssen, die man kaum in ihren Hauptzügen voraussehen kann. Die Bedingungen für die Existenz und das Bestehen des Bogens sind also praktisch vollkommen andere geworden.

IV. Stabilität des Bogens.

Der Lichtbogen ist ein elektrischer Strom von besonders instabiler Natur. Der geringste Luftstrom verlängert ihn und sucht ihn infolgedessen auszulöschen; meistens erfolgt diese Verlängerung sogar selbsttätig durch das Aufsteigen der vom Bogen selbst erwärmten Luft [2]). In anderen Fällen sucht der Luftstrom den Bogen einfach durch Abkühlung der Kathode zum Verlöschen zu bringen.

Im allgemeinen wird jede Ursache, welche die Ionisation in dem

1) C. E. Guye et L. Zebrikoff, Arch. des sciences phys. et nat., Dezember 1907; C. R. 1907.

2) Die selbsttätige Verlängerung des Bogens wird sogar bei der Konstruktion gewisser Blitzableiter, der sogenannten Hörnerblitzableiter, nutzbar gemacht.

gasförmigen Medium zwischen den Elektroden zu fördern sucht, gleichzeitig das Einsetzen und die Unterhaltung des Lichtbogens fördern. Aus diesem Grunde wird die Anwesenheit von Körpern, die auf hohe Temperatur erhitzt sind und daher Elektronen aussenden, in der Nähe des Bogens eine günstige Bedingung für die Stabilität des Bogens darstellen. Dasselbe gilt für disruptive Entladungen, Funken- und Büschelentladungen, ultraviolette Strahlen, Becquerelstrahlen, Röntgenstrahlen, Flammen jeder Art, sowie allgemein von allen Ionisationsursachen. Luftströme dagegen zerstreuen die Ionen und verringern dadurch die Stabilität des Bogens und suchen ihn auszulöschen.

Magnetfelder haben im allgemeinen denselben Nachteil. Sie haben nämlich die Wirkung, die Bahn, welche die elektrisierten Zentren oder Ionen zwischen der Kathode und Anode verfolgen, zu verlängern oder zu deformieren. Im allgemeinen werden kurze und von starken Strömen durchflossene Bögen viel stabiler sein als lange Bögen und solche mit schwachen Strömen.

Die neuen Theorien der Ionisation erklären gleichfalls eine oft beobachtete Erfahrungstatsache, daß nämlich Wechselströme weniger stabile Lichtbögen liefern als Gleichströme, und daß die Stabilität bei hohen Wechselzahlen größer ist als bei niedrigen. Im Wechselstrombogen wirkt nämlich jede der beiden Elektroden abwechselnd als Anode und als Kathode. Daraus folgt, daß in diesem Falle beide Elektroden auf Glut erhalten werden müssen, damit der Bogen bestehen bleiben kann.

Zweitens verlischt der Bogen bei jedem Wechsel, um sich im nächsten Augenblick wieder zu entzünden, wenn die elektrische Spannung wieder hoch genug geworden sein wird. Wir haben also zwei aufeinander folgende und miteinander abwechselnde, vollkommen verschiedene Phasen: Die Auslöschungsperiode, die durch eine Spannungserhöhung an den Elektroden charakterisiert wird, und die Zündungsperiode, in welcher die Spannung in jedem Augenblick von dem veränderlichen Werte der Stromstärke abhängt. Die relative Bedeutung dieser beiden Perioden hängt von einer ganzen Reihe von Umständen ab [1].

Beispielsweise ist unter sonst gleichen Verhältnissen die Stabilität des Bogens um so geringer, je höher das Atomgewicht des Elektrodenmetalls ist. Wenn aus irgendwelcher Ursache die Auslöschungsperiode

1) Ich habe sie in Gemeinschaft mit Herrn A. Bron für den besonderen Fall des schwachen Bogens zwischen Metallelektroden untersucht. Siehe: Arch. des sciences phys. et nat. 1908; C. R. 1908.

gegenüber der Zündeperiode genügend lang wird, so kühlen sich die Elektroden so stark ab, daß sich der Bogen in der nächsten Periode nicht wieder entzünden kann; der Bogen verlischt dann. Diese schnelle Abkühlung der Metallelektroden hat lange Zeit die falsche Ansicht bestehen lassen, daß ein Lichtbogen zwischen Metallen nicht möglich sei. Nach unseren Erfahrungen erleiden die Metalle mit niedriger spezifischer Wärme bei einem augenblicklichen Verlöschen selbst von nur kurzer Dauer eine beträchtliche Abkühlung.

Die Elektriker wissen, daß man zum Schutze gegen die zahlreichen Ursachen für die Instabilität des Bogens in dem elektrischen Stromkreis eine oftmals recht beträchtliche Spannungsreserve zwischen Leerlauf und Belastung haben muß.

Die elektrischen Bedingungen, die zu erfüllen sind, lassen sich in jedem einzelnen Falle aus den Diagrammen für die Wirkungsweise herleiten. Mit anderen Worten: Jede Verminderung der Stromstärke, jede Verlängerung des Bogens muß von irgendwelcher selbsttätigen ausreichenden Erhöhung der disponiblen Spannung begleitet sein.

Die elektrische Anordnung muß also in der Weise eingerichtet sein, daß sie diese Wirkung selbsttätig ausübt. Die zu diesem Zwecke vorgeschlagenen und angewandten Mittel sind zahlreich. Beispielsweise wird man eine Dynamo mit starker Ankerrückwirkung wählen, man wird einen Widerstand hinzuschalten oder besser die Bögen in Reihe schalten, so daß für jeden Bogen der Gesamtwiderstand aller übrigen als Hilfswiderstand dient.

Bei Wechselstrombetrieb wird man nicht nur die Ankerrückwirkung der Wechselstromquelle nutzbar machen, sondern auch ihre Selbstinduktion. Man wird nötigenfalls eine Zusatzselbstinduktion hinzuschalten. Die Anwesenheit einer ausreichenden Selbstinduktion im Stromkreise bildet übrigens immer, selbst bei Gleichstrombetrieb, ein wichtiges Element, das die Stabilität des Bogens begünstigt, wo sie die Wirkung hat, jeder plötzlichen Änderung der Verhältnisse Widerstand zu leisten.

Die besonderen Verhältnisse jeder einzelnen Anlage werden natürlich für den Techniker bei der Wahl der geeigneten Mittel maßgebend sein.

Anwendungen.

V. Beleuchtung.

Die verbreitetste und wichtigste Anwendung des Lichtbogens ist unstreitig die zu Beleuchtungszwecken, und zwar zur Beleuch-



tung von Straßen, öffentlichen Plätzen, Bahnhöfen, Lagerräumen und Werkstätten.

Die Energie, die gegenwärtig allein in diesem Anwendungsgebiet verbraucht wird, rechnet nach Hunderttausenden von Pferdekräften.

Der Gleichstrombogen und der Wechselstrombogen werden übrigens beide zu diesem Zwecke verwendet.

Beim Gleichstromlichtbogen zwischen Kohlen bildet der glühende Krater der positiven Kohle die Lichtquelle; diese Lichtquelle hat nur sehr kleine Dimensionen; sie gibt infolgedessen scharfe und harte Schatten. Da sie aber eine kräftige punktförmige Lichtquelle darstellt, so eignet sie sich sehr gut für Projektionsapparate.

Der Wechselstrombogen hat intermittierenden Charakter. Wie ich bereits bemerkt habe, verlischt der Bogen bei jedem Stromwechsel, um sich neu zu entzünden. Damit der Lichteindruck auf unser Auge kontinuierlich bleibt, muß also der Wechsel hinreichend schnell erfolgen (70 bis 100mal in der Sekunde). Weiter wirkt jede der beiden Kohlen abwechselnd als positive Kohle, und folglich besteht die Lichtquelle aus zwei leuchtenden Partien, weshalb sie für den Betrieb von Projektionsapparaten etwas weniger geeignet ist als der Gleichstrombogen.

Der Lichtbogen ist tatsächlich die gegebene Lichtquelle für Leuchttürme und Scheinwerfer von großer Stärke. Seine kleinen Abmessungen und seine beträchtliche Leuchtkraft gestatten, die Strahlung mit Hilfe geeigneter Linsen oder Spiegel zu einem fast parallelen Bündel zu vereinigen.

Die Leuchtkraft solcher Scheinwerfer kann über hundert Millionen Kerzen betragen. Für Leuchtfeuer mittlerer Stärke steht der Lichtbogen indessen auf gleicher Stufe mit dem Petroleumgasglühlicht. Der Lichtbogen ist nämlich sehr reich an blauen und violetten Strahlen, und diese kurzwelligen Strahlungen werden vom Nebel rasch absorbiert. Die Folge davon ist, daß ein Lichtbogenleuchtfeuer bei schönem Wetter viel kräftiger sein kann als ein Glühlichtleuchtfeuer, bei nebligem Wetter ihm aber gleichwertig sein kann.

Die spektrale Zusammensetzung des ausgesandten Lichtstrahlenbündels ist also für Scheinwerfer von großer Bedeutung. Von dieser Erwägung ausgehend ist die Firma Harlé & Cie. dazu übergegangen, die Spiegel aus versilbertem Glase durch Reflektoren aus einer unveränderlichen Legierung zu ersetzen, die vergoldet und poliert sind.

VI. Lichtausbeute des Bogens.

Der Lichtbogen zwischen Kohlen (Gleichstrombogen oder Wechselstrombogen) ist nicht nur eine der stärksten Lichtquellen, sondern er bildet auch eine der ökonomischsten Beleuchtungsarten, selbst wenn man die Lichtverluste durch diffus machende Glocken berücksichtigt, die den Bogen einschließen, und deren Gegenwart in vielen Fällen zum Schutze des Auges gegen den blendenden Glanz der Kohlen unerläßlich ist[1]).

Man darf auch nicht vergessen, daß der Bogen sehr reich an violetten und ultravioletten Strahlen ist, und daß die letztgenannten Strahlen an der Haut und an den Geweben des Auges Entzündungserscheinungen hervorrufen können, die den charakteristischen Erscheinungen des Sonnenstichs sehr ähnlich sind.

Die Lichtausbeute des Bogens hat, etwa im Laufe der letzten zehn Jahre, durch die Verwendung der sogenannten Mineralkohlen und der Flammenbögen eine beträchtliche Steigerung erfahren.

Beim Gleichstromlichtbogen zwischen gewöhnlichen Kohlen rechnet man angenähert 85 v. H. des ausgesandten Lichtes auf die positive Kohle, 10 v. H. auf die negative Kohle und nur 5 v. H. auf den eigentlichen Bogen, dessen Temperatur jedoch im allgemeinen höher ist als die der Kohlen. Man begreift also, daß man die Lichtausbeute des Bogens beträchtlich erhöhen kann, wenn man in den eigentlichen Bogen Substanzen einführt, die, wenn sie verflüchtigt werden, Licht auszusenden vermögen.

Die Verwendung solcher Substanzen bietet noch weitere Vorteile: ihre Anwesenheit verleiht dem Bogen größere Stabilität; man kann daher bei derselben Stromstärke und derselben Spannung einen längeren Bogen erzielen (daher der Name Flammenbogen).

Wählt man ferner die einzuführenden Substanzen in geeigneter Weise, so kann man der Flamme des Bogens verschiedene Färbung geben: beispielsweise eine rötliche bei Verwendung von Strontiumsalzen, eine gelbliche durch Kalziumsalze, eine weißliche durch Baryumsalze. Man wird übrigens auch Mischungen solcher Substanzen in der Weise zusammensetzen können, daß das emittierte Licht den verschiedenen

---

1) Dieser Lichtverlust schwankt in durchsichtigen diffus machenden Glocken zwischen 5 und 15 v. H., in opaleszierenden Glocken zwischen 10 und 35 v. H. und in sogenannten Alabasterglocken zwischen 20 und 50 v. H.

Spektralgebieten angehört, und daß sich als Endeffekt ein für das Auge angenehmes ruhiges Gleichgewicht ergibt.

Um zu zeigen, welch beträchtliche Steigerung der Lichtausbeute sich bei Verwendung von Flammenbögen ergibt, will ich im nachstehenden einige Zahlen mitteilen, die ich der letzten Arbeit des Hrn. B. Monasch entnommen habe.

Diese Zahlen sind so gewählt, daß sie einen möglichst deutlichen Vergleich zwischen den alten und den neuen Lichtbogenarten gestatten.

Gleichstrom.

	Stromstärke in Ampere	Spannung in Volt	Watt-verbrauch	Hemisphär. Leuchtstärke in Kerzen	Kerzenzahl per Watt	Wattzahl per Kerze
Bogen zwischen Kohlen	6	39	234	400	1,71	0,585
	15	43,9	660	1450	2,20	0,455
Flammenbogen (gelb)	6	39	234	720	3,08	0,324
	15	42	630	2500	3,97	0,252
Flammenbogen (Ch. Blondel)	6	35	210	1400	6,68	0,149

Bei Verwendung von Wechselstrom ist die Lichtausbeute von derselben Größenordnung; man muß aber mit einem Leistungsfaktor von 0,965 bis 0,975 für gewöhnliche Kohlen und von 0,85 bis 0,89 für die im allgemeinen weiter ausgedehnten Flammenbögen rechnen.

VII. Quecksilberlichtbogen (Quelle für ultraviolette Strahlen).

Ehe wir das Gebiet der Beleuchtung verlassen, müssen wir den zwischen Quecksilberelektroden übergehenden Lichtbogen erwähnen.

Er bildet eine der wertvollsten Quellen ultravioletter Strahlen, über die wir im Laboratorium verfügen. Diese Quelle ist besonders kräftig, wenn der Bogen in einer Hülle aus Quarzglas übergeht, das für diese Gattung von Strahlen fast vollkommen durchlässig ist. Als Beleuchtungsverfahren scheint sich der Quecksilberlichtbogen trotz seiner ausgezeichneten Ausbeute nicht entwickeln zu sollen, und zwar deshalb, weil es dem ausgesandten Lichte vollständig an roten Strahlen fehlt. Dadurch ergibt sich eine wenig ästhetische Beleuchtung, die zugleich für das Auge sehr ermüdend ist, da sie dessen gewohntes Gleichgewicht stört.

Die Mittel, die man bisher vorgeschlagen hat, um diesem Übelstande durch fluoreszierende Substanzen abzuhelfen, die einen Teil der grünen Strahlen in rote umwandeln sollen, scheinen keine befriedigenden Ergebnisse gezeitigt zu haben; jedenfalls haben sie keine Verbreitung gefunden.

Dagegen hat der Quecksilberlichtbogen Anlaß zu interessanten Versuchen über die Umformung von Wechselströmen und Mehrphasenströmen in Gleichstrom gegeben.

Bei Verwendung einer Anode aus Eisen oder Platin bildet nämlich der Quecksilberlichtbogen ein richtiges elektrisches Ventil, da er dem Strom nur in einer Richtung (vom Eisen zum Quecksilber) den Durchgang gestattet. Leitet man den Strom in entgegengesetzter Richtung, so kann der Bogen sich nicht entzünden; wir haben hier wiederum eine Folgerung aus der modernen Theorie des Lichtbogens.

Diese Eigenschaft der Lichtbögen mit verschiedenartigen Elektroden hat Cooper Hewitt zur Konstruktion von Stromgleichrichtern benutzt, mit denen er, allerdings bisher nur in Anlagen von geringerer Bedeutung, die immer sehr kostspielige Umformung des Wechselstroms in Gleichstrom in eleganter und einfacher Weise und mit gutem Nutzeffekt gelöst hat.

Dank eben dieser Eigenschaft hat man die Gleichrichtung der sehr schnellen oszillierenden Ströme erreicht, welche von Kondensatoren erzeugt werden, und deren Frequenz von der Größenordnung hunderttausend in der Sekunde ist.

Wir müssen gleichfalls die auf demselben Prinzip beruhenden Unterbrecher erwähnen, die den Vorteil haben, den Wechselstrom selbsttätig genau in dem Augenblicke zu unterbrechen, wo er gleich Null wird, wodurch die Extraströme und die aus diesen entstehenden Beschädigungen der Anlagen vollständig vermieden werden.

VIII. Elektrochemie und Elektrometallurgie.

Nächst der Beleuchtung gebührt der Elektrochemie und der Elektrometallurgie die zweite Stelle in der Reihe der Anwendungen des Lichtbogens. Er findet weiter im elektrischen Ofen Anwendung, der gegenwärtig die mächtigste industrielle Wärmequelle ist. Die Temperatur des Lichtbogens kann nämlich 3500° erreichen und vermutlich noch überschreiten.

Was aber die Überlegenheit dieses Heizverfahrens bewirkt, das ist vor allen Dingen die Möglichkeit, auf einen sehr engbegrenzten Raum eine beträchtliche Menge elektrischer Energie zu konzentrieren,

die durch den Mechanismus des Bogens in Wärme umgewandelt wird, und zwar gerade an der Stelle, wo sie nutzbar gemacht werden soll. Unter solchen Verhältnissen sind die Wärmeverluste durch Strahlung oder Leitung stark herabgemindert, und die Ausbeute kann somit eine hervorragend gute sein.

Man baut denn auch gegenwärtig gewaltige elektrische Öfen, die zuweilen mehrere tausend Pferdekräfte verbrauchen[1]).

Die Energie einer ganzen großen Wasserkraftanlage läßt sich auf diese Weise in einem Raume, dessen Fassungsvermögen kaum einige Kubikmeter erreicht, in Wärme verwandeln.

Nach ihrer Wirkungsweise kann man die elektrischen Öfen in zwei Gattungen einteilen, in elektrothermische und in elektrochemische Öfen. In ersteren spielt nur die Wärmewirkung eine Rolle; hierher gehören beispielsweise die Kalziumkarbidöfen, in denen man fast unterschiedslos Gleichstrom oder Wechselstrom verwenden kann.

Bei anderen Operationen dieser Chemie der hohen Temperaturen verwertet man neben der Wärmewirkung auch die zersetzende Wirkung, die der elektrische Strom auf die geschmolzenen Materialien ausübt. In diesem Falle ist die Verwendung von Gleichstrom, das heißt von immer in demselben Sinne fließendem Strom, unerläßlich.

Die Aluminiumindustrie stellt zurzeit den bedeutendsten Industriezweig dar, der mit elektrochemischen Lichtbogenöfen betrieben wird.

Sehen wir nun, welche Bedeutung gegenwärtig die gesamten Anwendungsgebiete des mit dem Lichtbogen betriebenen elektrischen Ofens, also des am meisten verwendeten aller elektrischen Öfen, besitzen. Da ist zunächst die gesamte Industrie des Aluminiums, dieses wertvollen Metalls. Nach einer neueren Aufstellung des Herrn Lullin umfaßt diese Industrie, die eine kritische Periode durchmacht, insgesamt Anlagen, deren Nominalleistung sich auf etwa 360000 Pferdekräfte belaufen dürfte. Die Produktion im Jahre 1907 dürfte sich auf angenähert 15000 bis 20000 Tonnen belaufen, und der Preis ist infolge der großen Konkurrenz auf ungefähr 1,60 M. für das Kilogramm gefallen. Bei diesem Preise kann das Aluminium, wo es sich um den Bau langer elektrischer Leitungen handelt, den Kampf mit dem Kupfer aufnehmen.

Nächst der Aluminiumindustrie kommt die Fabrikation des Kal-

1) Es gibt meines Wissens einen Karbidofen von 14000 Pferdestärken.

ziumkarbids in Betracht, das fast ausschließlich zur Herstellung des Azetylens sowie des neuen chemischen Düngemittels, des Kalziumcyanamids bestimmt ist.

Die gegenwärtige Produktion an Kalziumkarbid kann allein in Europa auf 180000 Tonnen bewertet werden und entfällt auf Anlagen, deren Gesamtleistung sicherlich 200000 Pferdekräfte erreicht.

Zu erwähnen ist ferner die Verwendung des Lichtbogenofens für die Herstellung einer Reihe bisher fast unbekannter Metalle, wie Chrom, Wolfram, Vanadium, Molybdän u. a. m., die, in geeigneter Mischung dem Stahl zugesetzt, die Industrie in den Stand gesetzt haben, dem Maschinenbauer Stahlqualitäten in allen erdenklichen Abstufungen zu liefern, wie sie gerade für die in Aussicht genommene Beanspruchung geeignet sind.

Die Verwendung des elektrischen Ofens für die Zwecke der Metallurgie des Eisens und des Stahls hat sich indessen nicht in dem Maße eingebürgert, wie man es anfänglich geglaubt hatte. Die Umwandlung der elektrischen Energie in Wärme ist noch verhältnismäßig zu kostspielig, als daß der elektrische Ofen den Hochofen oder den Bessemer-Konverter für alle gangbaren Stahlsorten ersetzen könnte. Er wird jedoch unentbehrlich, wenn man diejenigen speziellen Stahlsorten erhalten will, deren Verwendung sich für gewisse Zwecke nicht umgehen läßt.

Es bedeutet somit keine Übertreibung, wenn wir behaupten, daß der Flammenbogen einer der hauptsächlichen industriellen Faktoren ist, welche die Entwicklung des Automobils ermöglicht haben. Ihm ist es zu verdanken, daß wir dieses Wunderwerk unseres Zeitalters, den leichten Motor haben erstehen sehen, der die Lenkbarkeit der Aerostaten gewährleistet hat und den Sieg der Aviatoren vorbereitet.

Die Leistung der Anlagen für die Metallurgie des Stahles mit Hilfe des elektrischen Lichtbogenofens kann man auf zehn- bis fünfzehntausend Pferdekräfte schätzen.

Weiter haben wir die Verwendung des elektrischen Ofens zur Herstellung von harten Körpern zu nennen, von denen einige für die Diamantschleiferei gebraucht werden können; hierher gehören künstlicher Schmirgel, Borkohlenstoff, Karborund u. a. m. Der Jahresverbrauch des letztgenannten Produkts beläuft sich auf ungefähr 4000 Tonnen. Hierher sind endlich noch die Edelsteine zu zählen, sowie die Apparate aus Quarzglas, deren Verwendung sich bereits in der Industrie und in den Laboratorien einbürgert.

Aber all diese glänzenden Anwendungen, die wir hier angeführt haben, all die Dienste, die der Lichtbogen bisher geleistet hat, sind so gut wie nichts im Vergleich zu dem, was man noch von diesem wertvollen Hilfsmittel erwartet. Was das zwanzigste Jahrhundert vom Lichtbogen fordert, ist die Umgestaltung der ökonomischen Bedingungen für das menschliche Leben durch Erhöhung der Fruchtbarkeit des Bodens; zu diesem Zwecke soll er das große Problem lösen, das einen der Ruhmestitel unseres Zeitalters zu bilden bestimmt ist: die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs, dieses fast unerschöpflichen Fruchtbarkeitsträgers, in Gestalt chemischer Düngemittel.

Dieses wichtige Problem ist vor zwei Jahren Gegenstand eines Vortrages auf der Hauptversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft gewesen. Sie werden mir daher gestatten, auf diesen Gegenstand, trotz des gewaltigen Interesses, das er beansprucht, hier nicht weiter einzugehen.

Ich will mich einfach darauf beschränken, daran zu erinnern, daß sich der Sauerstoff und der Stickstoff der Luft, wenn sie im Lichtbogen auf sehr hohe Temperatur gebracht und dann dieser Einwirkung rasch entzogen werden, zu Oxyden des Stickstoffs verbinden, daß diese Oxyde von Wasser absorbiert werden und Salpetersäure bilden oder auch unmittelbar auf Kalk-, Ammoniak- und andere Körper einwirken und Nitrate bilden können, die von den Pflanzen gelöst und demgemäß assimiliert werden können.

Was die Energiemengen anlangt, die zurzeit in diesem Fabrikationszweige nutzbar gemacht werden, so dürften sie ungefähr 30000 Kilowatt betragen; es soll aber sicherem Vernehmen nach die Anlage einer Fabrik von 125000 Pferdekräften in Norwegen beschlossen sein.

IX. Der singende Lichtbogen und die drahtlose Telephonie.

Der Lichtbogen, dessen gewaltige industrielle Anwendungen wir soeben aufgezählt haben, kann sich gelegentlich in einen feinen Sänger oder Redner verwandeln, wohlverstanden unter der Voraussetzung, daß man ihm ein wenig nachhilft. Er hat zu merkwürdigen Versuchen Anlaß gegeben, welche die ganze Gefügigkeit, die ganze Anpassungsfähigkeit dieser wertvollen Hilfskraft ins Licht gesetzt haben. Ich meine den singenden Lichtbogen, den sprechenden Lichtbogen, das Lichtbogentelephon, das Lichtbogenmikrophon, den Lichtbogenphonographen.

Diese Versuche sind aber nicht nur unterhaltend, sie haben auch die zurzeit beste Lösung des Problems der drahtlosen Telephonie herbeigeführt.

Die drahtlose Telephonie beruht auf einem Versuche von Duddell, der hier in Kürze angeführt werden möge. Zweigt man von den beiden Kohlen eines Gleichstrombogens einen aus einem Kondensator und einer passend gewählten Spule isolierten Drahtes gewählten Stromkreis ab, so gibt der Bogen, der anfangs ruhig war, plötzlich einen Ton von sich, dessen Höhe von der Wahl der Spule und des Kondensators abhängt.

Man sagt dann, der Stromkreis sei in Resonanz, das heißt, es entsteht ein Wechselstrom im Innern des abgezweigten Kreises, der sich verstärkt und sich in dem Bogen über den ursprünglichen Betriebsstrom überlagert.

Der entstehende Ton ist eine Folge des Vorhandenseins dieses Wechselstromes. Die schnellen und periodischen Intensitätsänderungen dieses Stromes zeigen sich nämlich durch entsprechende Änderungen des Volumens des Bogens, und diese Änderungen bewirken ihrerseits wieder die zur Hervorbringung des Tones erforderlichen Druckänderungen.

Gestatten Sie mir, die Erzeugung dieses Wechselstromes dadurch verständlicher zu machen, daß ich den Duddellschen Versuch mit der klassischen Theorie der Pfeifen vergleiche. In den Pfeifen bricht sich nämlich, wie bekannt, der aus einem Gebläse kommende Luftstrom an dem Pfeifenmundstück, und unter den dabei auftretenden komplexen Schwingungen sind solche, die in der Luftsäule der Pfeife verstärkt werden; der erzeugte Ton entspricht diesen verstärkten Schwingungen.

Ebenso ist es mit den elektrischen Schwingungen im singenden Lichtbogen. Der aus einer Dynamo kommende Gleichstrom spielt die Rolle des Luftstromes; der Bogen selbst wirkt wie eine Art Mundstück und erzeugt die komplexen elektrischen Schwingungen; der aus der Spule und dem Kondensator gebildete Kreis schließlich ist das Gegenstück zu der eigentlichen Pfeife, deren Länge die Höhe der verstärkten Töne bestimmt.

Kurzum, und das ist das Wesentliche, man kann mit Hilfe des Lichtbogens und eines passend gewählten Kreises sehr schnelle Wechselströme hervorbringen, die man als kontinuierliche Wellen (ungedämpfte Schwingungen) bezeichnet hat.

Die Wellen können eine äußerst hohe Schwingungszahl (30000 bis 100000 in der Sekunde) erreichen und bringen unter diesen Ver-

hältnissen keinen Ton mehr hervor, weil dann die obere Grenze für die Hörbarkeit von Tonschwingungen überschritten ist.

Sie vermögen dagegen sehr energische Induktionswirkungen zu erzeugen, die auf große Entfernungen hin übertragbar sind.

Fig. 3 zeigt in der einfachsten Form das Prinzip der drahtlosen Telephonie. (Die Empfangsanordnung ist in Wirklichkeit komplizierter, um eine ausreichende Empfindlichkeit zu erreichen. Die Figur zeigt nur das Prinzip in schematischer Darstellung.)

Der aus einer Dynamo *D* kommende Gleichstrom geht durch einen Regulierwiderstand *R* und speist einen Lichtbogen *A*, welcher der größeren Regelmäßigkeit halber in Wasserstoff übergeht. Der Resonanz-

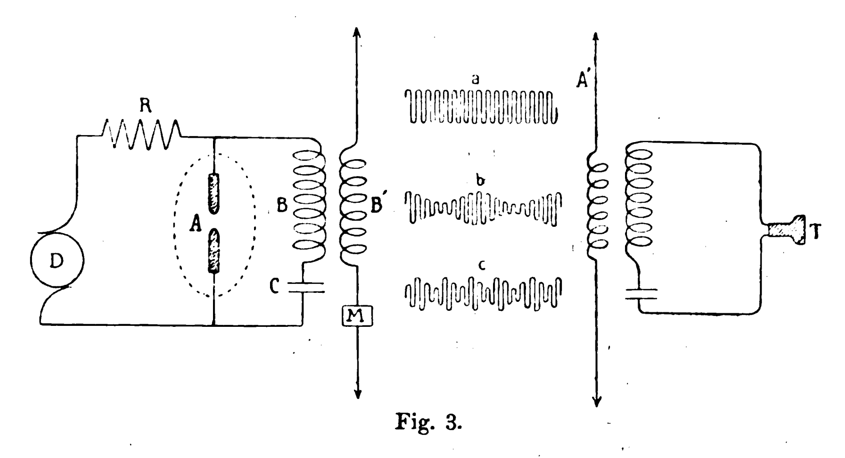


Fig. 3.

kreis wird von der Spule *B* und dem Kondensator *C* gebildet. Die von ungedämpften Schwingungen durchlaufene Spule *B* wirkt durch Induktion auf eine zweite Spule *B'*, die einerseits mit einer Antenne, andererseits mit einem geerdeten Mikrophon *M* verbunden ist.

Mit Hilfe dieser Anordnung kann man also durch die Antenne elektromagnetische Wellen aussenden, deren Periode durch den Resonanzkreis bestimmt wird.

Die Fig. 3a zeigt schematisch die sehr schnellen Wellen (30000 bis 100000 in der Sekunde), welche beständig von der Geberstation ausgesandt werden.

Fig. 3b zeigt, wie man die Amplitude dieser Wellen periodisch dadurch ändern kann, daß man beispielsweise vor das Mikrophon einen tönenden Körper stellt, dessen Schwingungen dann auf den Widerstand des Antennenkreises wirken.

Fig. 3c stellt dieselben kontinuierlichen Wellen dar, wie sie durch das gleichfalls auf das Mikrophon wirkende gesprochene Wort verändert werden.

Wir sehen also, daß die durch den Bogen erzeugten und von der Antenne ausgesandten kontinuierlichen Wellen gleichsam ein Grundgewebe bilden, auf das man mit Hilfe eines Mikrophons die komplexen und viel langsameren Wellen sticken kann, die den musikalischen Tönen oder der Sprache entsprechen.

In Fig. 3 ist schließlich rechts schematisch in vereinfachter Weise der Empfang der Wellen und ihre Umwandlung in Schallwellen durch Vermittlung eines Telephons dargestellt.

Die durch das Mikrophon mehr oder minder stark veränderten kontinuierlichen Wellen werden von der Empfangsantenne A' aufgefangen. Diese überträgt sie durch Induktion auf einen Sekundärkreis, der ein Telephon T enthält.

Unter Verwendung vollständigerer Anordnungen, die aber auf einem analogen Prinzip beruhen, wie die in Fig. 3 schematisch dargestellte, will Poulsen, der Erfinder der drahtlosen Telephonie, auf Entfernungen von 300 bis 400 km eine klare und deutliche Verständigung erreicht haben.

Ähnliche Ergebnisse haben anscheinend andere Forscher mit mehr oder minder abgeänderten Anordnungen erzielt.

Was immer der wahre Wert der angekündeten Erfolge sein mag, jedenfalls kann man gegenwärtig behaupten, daß die drahtlose Telephonie erstanden ist, daß sie einen neuen und in naher Zukunft entwicklungsfähigen Weg betreten hat, und zwar dank der Mithilfe der kleinen Flamme, die vor mehr als einem Jahrhundert Sir Humphrey Davy entdeckt hat.

Wenn man Zeuge der fortschreitenden Entwicklung einer Erfindung ist, die in ihren Anfängen bescheiden gewesen ist, und deren Bedeutung immer größer wird, so ist man überrascht, in dieser Evolution eine Wechselwirkung zu sehen. Die Erfindung beeinflußt nämlich das Milieu, und das zum Teil veränderte Milieu wirkt dann seinerseits wieder umgestaltend auf die Erfindung zurück und läßt neue und wichtige Anwendungen erstehen.

Diese Wechselwirkung bildet eine richtige Evolution, um einen Ausdruck anzuwenden, der bei vielen Biologen beliebt ist. Diese Evolution zu verfolgen, ist aber um so packender, um so interessanter,

als gerade ihr schneller Verlauf uns vielleicht noch besser als in der Biologie die Ursachen und Wirkungen zu unterscheiden gestattet.

Der Lichtbogen ist zuerst nur ein bescheidenes Flämmchen; er wird dann eine Beleuchtungsart, das heißt ein Mittel, die Dauer und die Intensität der Tätigkeit des Menschen zu erhöhen. Die Industrie nimmt dann ihrerseits durch ihre Entwicklung den Lichtbogen für neue Dienstleistungen in Anspruch; die Erzeugung der hohen Temperaturen trägt nunmehr zu einer teilweisen Umgestaltung der Metallurgie bei.

Heute sind es die neuen ökonomischen Verhältnisse, die sich aus den gesamten Fortschritten der Industrie und besonders der Metallurgie ergeben, die von dem Lichtbogen fordern, daß er den Reichtum des Bodens durch Bindung des Stickstoffs der Atmosphäre vermehre, und daß er durch die drahtlose Telephonie die Bande der Solidarität, welche die zivilisierten Völker mehr und mehr verbinden, noch enger knüpfe.

Das ist, meine verehrten Damen und Herren, in kurzen Zügen die wissenschaftliche und industrielle Laufbahn des Lichtbogens.

Seine Anfänge waren bescheiden, seine Vergangenheit ist bereits ruhmreich, seine Zukunft vor allem verspricht besonders glänzend zu werden. Die Schweiz darf sich glücklich schätzen, den hervorragenden Mann, dem wir diese Entdeckung verdanken, oftmals aufgenommen zu haben. Sir Humphrey Davy war nämlich, wie ich zum Schlusse noch hervorheben möchte, ein großer Freund dieses Landes; er hat wiederholt hier gewohnt und ist sogar hier gestorben, und die Republik Genf hatte die Ehre, seine Bestattung zu übernehmen. Heute noch können wir seine Grabstätte auf dem alten Friedhofe der Genfer Gemeinde Plainpalais besuchen.

Heute, wo neue und wichtige Anwendungsgebiete des Lichtbogens erstehen, die besonders für die Schweiz mit ihrem Reichtum an Naturkräften so wertvoll sind, war ich der Meinung, daß die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft die Pflicht habe, das Andenken Sir Humphrey Davys in Dankbarkeit zu ehren.

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 15. Februar 1909.)

Berichte.

Über das Atomgewicht des Radiums.

Von Frau **Curie.**

Die Herstellung der reinen Radiumsalze und die Bestimmung des Atomgewichts des Radiums sind eine Arbeit, die viel Zeit und Mühe gefordert hat. Diese Arbeit ist sowohl auf dem Gebiete der Chemie als auch auf dem der Radioaktivität von grundlegender Bedeutung gewesen und wird es auch bleiben.

Durch diese Arbeit ist nämlich der vollständige Beweis für die Richtigkeit der Theorie erbracht worden, die P. Curie und Frau Curie seit Beginn ihrer Forschungen angenommen hatten, und nach welcher die Radioaktivität als eine Atomeigenschaft der Materie betrachtet wird, die infolgedessen einer Methode der chemischen Analyse als Grundlage dienen kann. Diese Methode ist imstande, die Isolierung von Materien zu ermöglichen, deren Verdünnungszustand derartig ist, daß ihnen gegenüber die Wirkung der sonstigen bekannten analytischen Methoden versagt. Um diese Theorie über allen Zweifel zu erheben, mußte man notwendig dahin gelangen, nach der erwähnten Methode mindestens ein neues Element zu isolieren, sein Atomgewicht zu bestimmen, und ihm somit eine endgültige Stellung in der Reihe der einfachen Körper anzuweisen. Diese Arbeit ist für das Radium, und zwar bisher noch für kein anderes Element, ausgeführt worden, obschon die neue Untersuchungsmethode von P. Curie und Frau Curie nach ihnen von zahlreichen Gelehrten angewandt und zur Kennzeichnung einer gewissen Anzahl neuer Elemente benutzt worden ist.

So ist dank den Arbeiten über das Radium die Auffassung, daß die Radioaktivität im wesentlichen eine Atomeigenschaft sei, auf eine durchaus feste Grundlage gestellt worden. Diese Grundlage ist unmittelbar für die Entwicklung der Theorien der Radioaktivität nutzbar gemacht worden. Die Theorie vom Zerfall der radioaktiven Elemente (Desintegrationstheorie), in der Gestalt, die ihr Rutherford und Soddy gegeben haben, hat die ursprüngliche Theorie zum Ausgangspunkt, die zur Entdeckung der neuen radioaktiven Substanzen geführt hat. Die Zerfallstheorie nimmt nämlich an, daß die Radioaktivität an das Atom gebunden ist, und daß demgemäß die Erscheinungen, die das Auftreten

oder die Vernichtung einer bestimmten Art der Radioaktivität erkennen lassen, einer Bildung oder einer Vernichtung der Atome entsprechen, denen diese Radioaktivität eigen ist.

Es ist wenig wahrscheinlich, daß der Wert, den man heute dem Atomgewicht des Radiums zuschreibt, noch eine merkliche Änderung erfahren könnte. Es erscheint daher zweckmäßig, die über diesen Gegenstand angestellten Versuche im einzelnen mitzuteilen. Aus ihnen kann man sich auch ein Urteil darüber bilden, welches Maß von Zuverlässigkeit der schließlich erhaltene Zahlenwert für sich in Anspruch nehmen darf.

Im Verlaufe meiner Arbeiten zur Konzentration des Radiums habe ich zu wiederholten Malen das Atomgewicht des in Proben radiumhaltigen Baryumchlorids enthaltenen Metalls bestimmt[1]). So oft ich im Verfolg einer neuen Behandlung einen neuen Vorrat radiumhaltigen Baryumchlorids zu verarbeiten hatte, habe ich die Fraktionierung soweit wie möglich getrieben, bis ich 0,1 g bis 0,5 g Materie erhielt, die fast die gesamte Radioaktivität des Gemisches enthielt. Von dieser kleinen Menge Materie nahm ich einige Milligramm des Chlorids ab, die für die spektralanalytische Untersuchung bestimmt waren. Mit der übrigbleibenden Menge des Produkts führte ich eine Atomgewichtsbestimmung aus.

Ich habe mich des klassischen Verfahrens bedient. Dieses besteht darin, die in einer bekannten Gewichtsmenge des wasserfreien Chlorids enthaltene Chlormenge in Form von Silberchlorid zu bestimmen. Zur Kontrolle bestimmte ich nach demselben Verfahren, unter denselben Bedingungen und an derselben Menge Materie von anfänglich 0,5 g, später nur 0,1 g, das Atomgewicht des Baryums. Die gefundenen Zahlenwerte lagen stets zwischen 137 und 138. Ich ersah daraus, daß dieses Verfahren, selbst bei so geringen Mengen des Materials, befriedigende Ergebnisse liefert.

Die beiden ersten Bestimmungen wurden an Chloriden ausgeführt von denen das eine 230 mal, das andere 600 mal so aktiv war wie Uranium. Diese beiden Versuche ergaben innerhalb der Versuchsfehlergrenzen denselben Wert wie die an reinem Baryumchlorid ausgeführten. Der nächstfolgende Versuch wurde an einem Chlorid vorgenommen, das eine etwa 3500 mal so große Aktivität besaß wie Uranium; dieser Versuch ließ zum ersten Male einen geringen, aber sicheren Unterschied

1) Mme. Curie, C. R. 1899, 1900, 1902, 1907.

erkennen; ich fand nämlich für das mittlere Atomgewicht des in diesem Chlorid enthaltenen Metalls die Zahl 140, ein Zeichen dafür, daß das Atomgewicht des Radiums höher sein muß als das des Baryums. Ich verwandte dann immer stärker aktive Produkte, die das Radiumspektrum mit zunehmender Intensität zeigten, und stellte fest, daß die gefundenen Zahlenwerte gleichfalls größer wurden. Beispielsweise entspricht das Atomgewicht 146 einem Chlorid, in dessen Spektrum das Baryum bei weitem vorherrscht, während das Atomgewicht 174 einem Chlorid entspricht, in dessen Spektrum Baryum und Radium eine vergleichbare Rolle zu spielen scheinen. Man erhält schließlich ein Atomgewicht von mehr als 220, wenn das Baryumspektrum gegenüber dem Radiumspektrum wenig stark ist.

Unter den von mir angestellten Versuchen sind besonders drei Reihen für die Kenntnis des Atomgewichts des Radiums beachtenswert.

Im Jahre 1902 erhielt ich im Verfolge eines Reinigungsverfahrens, das, wie üblich, in einer fraktionierten Kristallisation des radiumhaltigen Baryumchlorids in mit Salzsäure versetztem Wasser bestand, 0,12 g eines nahezu reinen Radiumchlorids. Das Spektrum dieses Salzes zeigte noch die drei Hauptlinien des Baryums in merklicher Intensität, doch war in Anbetracht der Empfindlichkeit, mit der Baryum spektralanalytisch reagiert, anzunehmen, daß dieser Körper nur in sehr geringer Menge zugegen war. Ich führte an diesem Chlorid vier Bestimmungen aus; diese ergaben für das Atomgewicht die Zahlenwerte:

220,9 223,2 223,0 223,3.

Ich nahm eine nochmalige Reinigung eben dieses Chlorids vor, und es gelang mir mit vieler Mühe, ein noch weit reineres Material zu erhalten, in dessen Spektrum die beiden stärksten Baryumlinien ganz schwach auftraten. Dieses Chlorid konnte nur Spuren von Baryum enthalten, die nicht imstande waren, das Atomgewicht merklich zu beeinflussen. Mit diesem sehr reinen Radiumchlorid, von dem ich nur 0,09 g besaß, habe ich drei Bestimmungen ausgeführt. Ich erhielt folgende Ergebnisse:

Gewichtsmenge des wasserfreien Radiumchlorids in Grammen	Atomgewicht
0,0919	225,5
0,08935	226,0
0,0884	224,2

Das Mittel aus diesen Werten beträgt 225,2, und angesichts der Genauigkeit der Messungen glaubte ich diese Zahl als bis auf eine Einheit sicher ansehen zu können.

Die bei diesen Versuchen verwendete Menge Radiumchlorid war sehr gering, und es erschien wünschenswert, eine neue Reihe von Bestimmungen an einer größeren Menge reinen Salzes auszuführen. Diese Arbeit konnte ich im Jahre 1907 unternehmen, als ich 0,4 g sorgfältig gereinigtes Radiumchlorid zur Verfügung hatte. Die Reinigung hatte ich folgendermaßen bewerkstelligt.

Das Chlorid, dessen Anfangsgewicht 0,55 g betrug, wurde in mit Salzsäure versetztem Wasser gelöst. Die Lösung wurde im Wasserbade eingedampft; dabei bildeten sich schöne nadelförmige Kristalle. Die Kristallisation wurde so weit getrieben, bis fast alles Salz abgeschieden war; dann ließ ich das Präparat abkühlen und goß die nur noch sehr wenig Salz (ein bis zwei Milligramm in mehreren Kubikzentimetern der Mutterlösung) enthaltende Flüssigkeit ab. Ich habe eine große Anzahl solcher Operationen ausgeführt und immer die ausgeschiedenen Mengen zusammengetan. Das Salz wurde auf diese Weise in zwei Teile geteilt, einen Anfangsteil und einen Endteil.

Der Fortschritt der Fraktionierung wurde durch photographische Aufnahmen des Funkenspektrums kontrolliert. Besonders bequem ist es, den Wert der Baryumlinie 455,42 $\mu\mu$ und der Radiumlinie 453,33 zu vergleichen. Diese beiden Linien liegen ganz nahe beieinander und sind sehr scharf. Die Linie 455,42 $\mu\mu$ ist die stärkste im Baryumspektrum; die Linie 453,33 $\mu\mu$ stellt eine Linie mittlerer Intensität im Radiumspektrum dar.

Nach einer gewissen Anzahl von Operationen schien die Grenze der Leistungsfähigkeit des Verfahrens erreicht zu sein, und die bereits schwach gewordene Baryumlinie 455,42 $\mu\mu$ nahm nicht mehr an Stärke ab. Ich habe dann nochmals das Verfahren der Ausfällung mit Alkohol angewandt, dessen ich mich schon früher bedient hatte. Der Alkohol wird der sehr konzentrierten wäßrigen Lösung unter beständigem Rühren tropfenweise zugesetzt, und zwar so lange, bis das Salz vollständig ausgeschieden ist. Dann wird die Flüssigkeit abgegossen und dem Endteil zugesetzt. Es ist mir gelungen, durch eine gewisse Zahl von Wiederholungen dieser Operation eine merkliche Verbesserung zu erhalten. Die Linie 455,42 $\mu\mu$ ist ganz schwach geworden, aber doch nicht ganz verschwunden. Dagegen war diese Linie im Endteil deutlich stärker als die Radiumlinie 453,33 $\mu\mu$. Die Reinigung wurde dann

abgebrochen, und wir werden weiterhin sehen, daß die Reinheit des Salzes sehr groß war.

Bei drei aufeinanderfolgenden Versuchen an diesem Chlorid erhielt ich die nachstehenden Zahlenwerte.

Menge des wasserfreien Radiumchlorids in Grammen	Menge des Silberchlorids in Grammen	Atomgewicht des Radiums
0,4052	0,3906—0,00006	226,62
0,4020	0,3879—0,00006	226,31
0,39335	0,3795—0,00006	226,42

Das Gewicht der Asche des Filters, das zur Aufnahme des Silberchlorids gedient hatte, betrug 0,00006 g.

Diese drei Versuche stimmen untereinander sehr gut überein und ergeben für das Atomgewicht des Radiums den Mittelwert:

$$Ra = 226,45.$$

Bei der Berechnung ist angenommen worden, daß Radium ein zweiwertiges Element ist, dessen Chlorid der Formel $RaCl_2$ entspricht, und daß die Atomgewichte des Silbers und des Chlors

$$Ag = 107,93 \text{ bzw. } Cl = 35,45$$

sind.

Ich lasse nunmehr einige Bemerkungen über die Herstellung des reinen Radiumchlorids folgen.

Das Salz, das ich dem letzten Reinigungsverfahren unterworfen habe, wog 0,55 g. Aus dem Aussehen des Spektrums konnte man schließen, daß dieses Salz einem Atomgewicht von ungefähr 223 entsprechen würde; es enthielt also nur sehr wenig Baryum. Die Herstellung dieses Salzes hat viel Arbeit erfordert. Man erhält es bekanntlich durch eine Reihe fraktionierter Kristallisationen aus dem radiumhaltigen Baryumchlorid, wie es aus dem Mineral kommt. Diese Kristallisationen erfolgen zunächst in Wasser, später, bei konzentrierteren Produkten, in Wasser mit Salzsäurezusatz. Die Anzahl der Kristallisationen, die man vornehmen muß, um ein reines Salz zu erhalten, ist sehr groß. Man muß deshalb einen geregelten Gang einschlagen, wie ich in meiner Dissertation klargelegt habe.

Beispielsweise läßt sich angeben, daß Thorpe, um aus 413 g radiumhaltigen Baryumchlorids von der 560fachen Aktivität des Uraniums das Radiumchlorid zu gewinnen, auf ungefähr 9400 Kristallisationen gekommen ist. Und dabei war das Salz, das zum Ausgangspunkt gedient hatte, bereits viel reicher an Radium als das, welches

man unmittelbar aus dem Mineral erhält. Dieses Salz war in einer Fabrik aus dem rohen Salze mittels fortgesetzter fraktionierter Kristallisation gewonnen worden.

Offenbar kann man, wenn man es nicht darauf anlegt, ein sehr reines Salz zu erhalten, viel weniger Kristallisationen ausführen, denn die letzten Spuren von Baryum lassen sich am schwersten entfernen. Man kann auch schneller zu einem sehr radiumreichen Salze gelangen, wenn man nach dem Vorgange Giesels die fraktionierte Kristallisation der Chloride durch die der Bromide ersetzt. Der Vorteil macht sich indessen nur bei den wenig aktiven Produkten bemerkbar. Bei sehr stark radiumhaltigen Salzen ist die Behandlung des Bromids schwieriger und weniger wirksam als die des Chlorids, weil das Bromid viel löslicher ist, und weil es überdies viel weniger beständig ist und sich sehr schnell verändert. Jedenfalls läßt sich das reine Salz nur auf Kosten beträchtlicher Arbeit erreichen, wenn die Extrahierung einigermaßen vollständig erfolgen soll.

Es ist zu bemerken, daß die in dem radiumhaltigen Salze etwa vorhandenen Spuren von Blei sich bei der Fraktionierung mit dem Radium zusammen ansammeln. Wenn das Radiumsalz nahezu rein ist, muß man das Blei durch Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff ausscheiden. Alle sonstigen möglicherweise vorhandenen Verunreinigungen werden durch das Fraktionierungsverfahren selbst ausgeschieden.

Während des Reinigungsverfahrens des Radiumsalzes zeigten sich gewisse Schwierigkeiten. Wenn man in einem Porzellantiegel oder in einem Glase eine klare Lösung des Radiumsalzes eindampft, so ist das trockene Salz im allgemeinen nicht vollkommen in destilliertem Wasser löslich, sondern hinterläßt einen geringen Rückstand, der hauptsächlich aus Sulfat besteht. Das Radiumsulfat ist äußerst schwer löslich; destilliertes Wasser und käufliche reine Säuren enthalten genügende Spuren Schwefelsäure, um das Radium zu fällen. Deshalb habe ich sämtliche Reagenzien besonders bereitet. Das Wasser wurde in einem Platinapparat destilliert und in einer Platinflasche aufbewahrt. Dieses Wasser diente zur Bereitung der Salzsäure, die ebenfalls in einer Platinflasche aufbewahrt wurde. Der Alkohol wurde gleichfalls frisch destilliert. Die Verwendung dieser reinen Reagenzien hat den Erfolg gehabt, die Bildung der unlöslichen Rückstände sehr einzuschränken; immerhin erhielt ich noch geringe Rückstände, die ich nur darauf zurückführen konnte, daß die Gefäße angegriffen wurden. Man kann keine Platingefäße verwenden, da solche sehr schnell angegriffen werden. Man kann

indessen bei schnellem Arbeiten vermeiden, daß Glas- oder Porzellangefäße angegriffen werden. Wenn man nach dem Filtrieren eine klare Lösung von Radiumchlorid, die Salzsäure enthält, im Wasserbade zur Trockne eindampft, die abgeschiedenen Kristalle sammelt und in einem Trockenofen bei 150 ° C trocknet, so lösen diese Kristalle sich in reinem Wasser ohne Rückstand auf und können demnach zur Bestimmung des Atomgewichts benutzt werden.

Eine Bestimmung des Atomgewichts verläuft folgendermaßen.

Das frisch aus einer klaren Lösung auskristallisierte Radiumchlorid wird im Wasserbade getrocknet und in einen zuvor gewogenen Platintiegel getan. Der Tiegel wird in den Ofen gebracht und eine halbe Stunde lang auf 150 ° C erwärmt. Das Salz verliert dabei sein Kristallwasser vollständig und erreicht ein konstantes Gewicht. Dieses wird dadurch bestimmt, daß man den Tiegel in einem Trockenapparat mit Phosphorsäureanhydrid abkühlen läßt und ihn möglichst schnell wägt, um die Absorption von Wasserdampf während der Wägung zu vermeiden. Ich habe festgestellt, daß das Gewicht des Salzes sich bei erneuter Erwärmung auf 150 ° C und selbst auf 200 ° C nicht ändert. Das Kristallwasser wird übrigens bei der zur Verwendung kommenden Gewichtsmenge bereits durch halbstündige Erwärmung auf 120 ° C bis 130 ° C ausgetrieben. Das Salz befindet sich also in einem vollkommen bestimmten Zustande, und es wird angenommen, daß es der Formel $RaCl_2$ entspricht.

Nach der Wägung wird das Salz in einem Reagenzglase in Wasser gelöst und der Lösung in heißem Zustand eine gleichfalls heiße Lösung von Silbernitrat zugesetzt, das durch Kristallisation gereinigt ist; die Lösung enthält sehr wenig reine Salpetersäure. Die Menge Silbernitrat wird zuvor berechnet; sie wird in geringem Überschuß angewendet. Das Silberchlorid sammelt sich durch Rühren und mäßige Erwärmung. Wenn die Lösung klar geworden ist, wird das Silberchlorid durch Filtrieren gesammelt und mit warmem Wasser mit ganz geringem Salpetersäurezusatz gewaschen. Dann wird der Niederschlag getrocknet und vom Filter abgenommen. Das Filter wird im Tiegel verbrannt; die Asche wird zunächst mit einem Tropfen Salpetersäure, dann mit einem Tropfen Salzsäure eingedampft. Der Rückstand im Tiegel muß gegenüber dem gesamten Niederschlag sehr wenig ausmachen. Dieser wird dann gleichfalls in den Tiegel getan und zum Schmelzen erhitzt, jedoch nicht stärker, als nötig ist, um das Schmelzen zu erreichen. Dann läßt man den Tiegel im Trockenapparat kühl werden und wägt ihn.

Das Silberchlorid ist leichter zu wägen als das Radiumchlorid. Ersteres absorbiert nicht merklich Wasser, während letzteres es selbst dann absorbiert, wenn der Wagekasten getrocknet wird. Deshalb ist rasches Wägen eine wesentliche Bedingung für die Gewährleistung der Genauigkeit beim Wägen des Radiumchlorids. Die von mir benutzte Wage war eine aperiodische Wage nach Curie, bei der die Gewichte unter einem Dezigramm direkt mit dem Mikroskop abgelesen werden. Diese Wage ist auf ein Zwanzigstel Milligramm genau und stellt sich ungefähr 10 Sekunden nach Lösung der Arretierung auf ihre Gleichgewichtslage ein. Man kann also bequem jede Gewichtsänderung verfolgen. Wenn die Wägung des Radiumsalzes nicht gleich gelingt, so kann man sie erst nach erneutem Aufenthalte des Salzes im Trockenofen wiederholen.

Nach jeder Bestimmung wurde der Lösung der Nitrate der beiden Metalle (Radium und Silber) Salzsäure zugesetzt. Das Silberchlorid wurde durch Filtrieren und die Salpetersäure durch wiederholte Kristallisation in Gegenwart überschüssiger Salzsäure beseitigt. Solange noch Salpetersäure zugegen ist, beobachtet man eine Rotfärbung der gebildeten Kristalle.

Das zur Bestimmung dienende Silberchlorid ist stets radioaktiv und leuchtend, es führt indessen keine durch die Wage nachweisbare Menge Radium mit sich.

Vergleicht man die Zahlenwerte miteinander, die ich im Jahre 1902 und im Jahre 1907 für das Atomgewicht des Radiums erhalten habe, so stellt man fest, daß die Abweichung zwischen den beiden Mittelwerten kaum mehr als eine Einheit beträgt. Dieser Unterschied ist gering und läßt sich, wie ich festgestellt habe, nicht aus der größeren Reinheit des von mir bei den Versuchen vom Jahre 1907 benutzten Salzes erklären. Man kann zunächst die in beiden Fällen erhaltenen Spektren vergleichen: die Baryumlinie 455,42 $\mu\mu$ ist immer sehr schwach gegenüber der Radiumlinie 453,33; immerhin läßt sich ein geringer Unterschied in der Reinheit zugunsten des später hergestellten Salzes feststellen. Ich habe mich durch einen direkten Versuch davon überzeugt, daß dieser Unterschied nicht ausreicht, um eine Abweichung des Atomgewichts von einer Einheit zu verursachen. Ich habe zu diesem Zwecke aus einigen Milligrammen des Radiumchlorids von 1907 eine Lösung hergestellt und diese mit einer geringen Menge einer titrierten Baryumchloridlösung versetzt. Das Mengenverhältnis des Baryumchlorids in dem Gemisch der beiden Salze betrug 0,61 : 100. Im Spektrum dieses Salzes

bemerkt man eine starke Intensitätszunahme der Baryumlinien. Die Linie 455,42 $\mu\mu$ ist hier fast ebenso stark wie die Radiumlinie 453,33 $\mu\mu$, und andere Baryumlinien, besonders die Linien 389,28 $\mu\mu$ und 413,08 $\mu\mu$ sind deutlich sichtbar. Dabei ist die nach dem Zusatz der bekannten Menge Baryumchlorid berechnete Änderung des Atomgewichts kleiner als eine Einheit (0,7 Einheiten). Es liegt also auf der Hand, daß der Unterschied zwischen dem im Jahre 1902 und dem im Jahre 1907 gefundenen Zahlenwerte nur auf erhöhte Genauigkeit der Versuche zurückzuführen ist. Die drei Versuche vom Jahre 1907 stimmen nämlich viel besser untereinander überein als die drei Versuche vom Jahre 1902. Das kommt in erster Linie daher, daß ich 4 Dezigramm Radiumsalz habe verwenden können, während ich früher nur mit 9 Zentigramm gearbeitet hatte, in zweiter Linie daher, daß alle Reagenzien besonders kontrolliert und gereinigt worden waren. Bei den früheren Versuchen war die Radiumchloridlösung im allgemeinen nicht vollkommen klar.

Der Versuch mit dem Baryumzusatz beweist gleichzeitig, daß die spektralanalytische Reaktion auf Baryum in Gegenwart von Radium sehr empfindlich ist, und daß das für die Bestimmung benutzte Radiumchlorid, in dessen Spektrum die stärkste Baryumlinie 455,42 $\mu\mu$ sehr schwach ist, als äußerst rein angesehen werden muß. Ich glaube, daß dieses Chlorid sicherlich weniger als 0,06 v. H. Baryumchlorid enthält, und daß infolgedessen das Atomgewicht des Radiums von dieser Fehlerquelle nur um weniger als eine Zehntel Einheit beeinflußt sein kann.

Meine ganze Arbeit führt also zu dem Schlusse, daß dem Radium ein Atomgewicht von 226,45 zuzuschreiben ist, wenn man von der oben erwähnten Grundlage ausgeht. Angesichts der Übereinstimmung der Messungsergebnisse sowie der angestellten Kontrollversuche glaube ich, daß man diesen Wert als bis auf 0,5 Einheiten genau ansehen kann. Es ist sehr bemerkenswert, daß wir über eine recht vollkommene Methode verfügen, die uns gestattet, mit einer so geringen Menge des Materials ein so hohes Atomgewicht mit solchem Maße von Genauigkeit zu bestimmen. Das Material ist übrigens zu kostbar, als daß man die Gefahr laufen dürfte, durch häufige Wiederholung der zur Bestimmung des Atomgewichts erforderlichen Operationen etwas davon zu verlieren.

Herr Thorpe[1]) hat mit 0,06 bis 0,08 g Radiumchlorid eine Reihe von Messungen zum Zwecke der Bestimmung des Atomgewichts des

1) Thorpe, Proc. Roy. Soc. 1908.

Radiums angestellt. Das Salz hatte Herr Thorpe nach meinem Verfahren hergestellt, und auch das Verfahren bei der Messung war dasselbe. Da jedoch die Menge des Materials sehr gering war, so hat Herr Thorpe es vorgezogen, das Umfüllen zu vermeiden, und hat den Versuch so angeordnet, daß er alle Operationen in einem einzigen und immer demselben Glasgefäße mit eingeschliffenem Hahn vornahm. In diesem Gefäße wurde das Radiumsalz getrocknet und gewogen; es wurde dann wieder darin gelöst, die Lösung wurde durch Silbernitrat ausgefällt, das gewonnene Silberchlorid durch Dekantieren gewaschen, getrocknet und gewogen, ohne dabei umgefüllt zu werden.

Die Reinheit des Salzes wurde durch Prüfung des Funkenspektrums kontrolliert, und zum Vergleich dienten drei Linien, die merklich dieselbe Intensität haben, nämlich die Baryumlinie 553,62 $\mu\mu$ und die Radiumlinien 581,38 $\mu\mu$ und 556,08 $\mu\mu$. Die Baryumlinie 553,62 $\mu\mu$ war immer schwach sichtbar, jedoch war sie schwächer als bei Verwendung einer äußerst verdünnten Lösung von Baryumchlorid.

Die Reagenzien waren in Platinapparaten sorgfältig gereinigt. Die Kristallisationen wurden anfänglich in Porzellangefäßen, später in Gefäßen aus Jenenser Glas, dann in Gefäßen aus Bergkristall vorgenommen; die letztgenannten Gefäße färbten sich dunkel purpurrot.

Die bei drei aufeinanderfolgenden Versuchen erhaltenen Zahlenwerte sind:

226,8 225,7 227,7;

dabei sind die Werte

$$Ag = 107{,}93 \qquad Cl = 35{,}45$$

zugrunde gelegt. Der Mittelwert aus diesen drei Versuchen ist 226,7. Dieser Mittelwert unterscheidet sich nur um 0,25 Einheiten von dem Werte 226,45, der sich aus meinen Messungen ergibt. Diese Übereinstimmung zwischen den Werten, die verschiedene Forscher an einem Salze erhalten haben, das sie, unabhängig voneinander, die eine in Frankreich, der andere in England, hergestellt hatten, ist sehr bemerkenswert und bietet eine ernste Gewähr für die Richtigkeit des für das Atomgewicht des Radiums gefundenen Zahlenwertes. Es erscheint übrigens als natürlich, für dieses Atomgewicht den von mir gegebenen Wert 226,45 anzunehmen, weil sich meine Versuche auf eine fünffach größere Menge reinen Salzes beziehen, als sie Herrn Thorpe zu Gebote stand, und weil sie untereinander eine sehr enge Übereinstimmung aufweisen.

Der Wert für das Atomgewicht des Radiums, den ich im Jahre 1902 veröffentlicht habe, wurde damals von den Herren Runge und Precht[1]) angegriffen. Die genannten Gelehrten betrachteten gewisse Regelmäßigkeiten in den Spektren der Elemente einer und derselben Familie. Die Linien, aus denen sich ein Spektrum zusammensetzt, sind nicht willkürlich verteilt. Gewisse dieser Linien bilden sogenannte Serien; diese Serien haben die Eigenschaft, daß die Schwingungszahl N der einzelnen Linie als Funktion ihrer Ordnungszahl n durch eine Formel ausgedrückt wird, die im allgemeinen 3 Parameter enthält, durch deren Zahlenwerte die Serie charakterisiert wird. Die Deutung der Versuchsergebnisse läßt einen gewissen Spielraum, so daß die Formeln, welche die Serien darstellen, nicht bei allen Beobachtern dieselbe Gestalt haben. Ein Spektrum enthält im allgemeinen mehrere Serien und außerdem nicht zusammengehörige Linien. Gewisse Serien bilden Gruppen; wenn sich eine Gruppe aus zwei Serien zusammensetzt, so bilden die einander entsprechenden Linien der beiden Serien ein Duplett; wenn sich die Gruppe aus drei Serien zusammensetzt, so bilden diese Linien ein Triplett. Der Unterschied zwischen den Schwingungszahlen der Linien eines Dupletts oder eines Tripletts ist für alle Dupletts oder Tripletts gewisser sogenannter sekundärer Gruppen eine Konstante. Diese Differenz ν ist nach Runge und Precht für die Elemente einer und derselben Familie eine Funktion des Atomgewichts p. Man beobachtet in manchen Fällen, wenn man die Werte von log ν als Abszissen und die Werte von log p als Ordinaten aufträgt, daß die Punkte für die Elemente einer und derselben Familie auf einer Geraden liegen. Runge und Precht schließen daraus, daß umgekehrt die Kenntnis von ν gestattet, p zu finden, wenn man die für die Familie charakteristische Gerade kennt. Wendet man dieses Verfahren auf die Familie der Erdalkalimetalle *Mg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*. *Ra* an, in der das Radium den letzten Platz einnimmt, so findet man für das Radium durch Extrapolation ein Atomgewicht von 258. Dieser Wert ist bedeutend höher als der Wert 225, den ich im Jahre 1902 durch direkte Versuche erhalten hatte. Die Unstimmigkeit führten Runge und Precht auf die Gegenwart einer großen Menge Baryum in dem Salze zurück, das ich als merklich reines Radium betrachtete, wobei ich mich auf das Zeugnis der Spektralanalyse stützte. Wenn das Radium ein Atomgewicht von 258 hätte, so würde sich die in dem untersuchten Salze enthaltene Baryummenge auf etwa 19 v. H. belaufen. Es war durchaus unwahrscheinlich, daß das Salz so

1) Runge u. Precht, Phys. Zeitschr. 4, 285, 1903.

reich an Baryum sein könnte, ohne daß sich das Spektrum dieses Elements mit entsprechender Stärke zur Geltung bringen sollte. Das war um so weniger wahrscheinlich, als ein merklicher Unterschied in der Intensität der Baryumlinien bei den Spektren vorhanden war, die den Atomgewichten 223 und 225 entsprechen, während in diesen beiden Fällen die entsprechenden Mengen Baryumchlorid 20 v. H. und 19 v. H. gewesen wären. Ich war daher der Meinung, daß die Ansicht der Herren Runge und Precht nicht richtig sein konnte[1]).

Durch meine im Jahre 1907 ausgeführten Versuche, sowie durch die jüngst von Herrn Thorpe angestellten ist es zweifellos geworden, daß das Atomgewicht des Radiums in der Nähe von 226 liegt. Mein Kontrollversuch, bei dem ich dem reinen Radiumchlorid Baryum zugesetzt habe, beweist außerdem, daß die spektralanalytische Reaktion auf Baryum in Gegenwart von Radium sehr empfindlich ist, wie zu erwarten war, und daß folglich die Untersuchung des Spektrums eine ausreichende Bürgschaft für die Reinheit des Radiumsalzes abgibt.

Man darf also annehmen, daß der erste Versuch zur Bestimmung eines Atomgewichts nach dem Verfahren von Runge und Precht nicht zu einem richtigen Ergebnisse geführt hat. Ich meine, das darf nicht wundernehmen, und man darf bei dem heutigen Stande unserer Kenntnis von der Konstitution der Spektren das in Rede stehende Verfahren keineswegs als eine Methode zur Atomgewichtsbestimmung ansehen. Einstweilen liefern nur einige Familien ein Beispiel für die verwertete Beziehung, und diese Beziehung weist nicht die Charakteristika eines allgemeinen Gesetzes auf. Beispielsweise liegt in der Familie der Alkalimetalle — *Na*, *K*, *Rb*, *Cs* — das Kalium deutlich außerhalb der Geraden, welche die Familie darstellt. Der Auswahl der Linien, die man als korrespondierende anzusehen hat, haften einige Schwierigkeiten an; diese Auswahl ist wohl noch einigermaßen willkürlich, obwohl wir über einen wertvollen Führer gebieten, nämlich die Art der Zerlegung einer Linie in einem Magnetfelde infolge des Zeemaneffekts. Bei gewissen Elementen kommen sehr wenige Linien in Frage; es kommt beispielsweise vor, daß eine Gruppe durch ein einziges Duplett dargestellt wird. Es kommt auch vor, daß eine Linie, die einem der Dupletts angehört, an sich doppelt ist. Es ist übrigens kein theoretischer Grund dafür einzusehen, daß eine allgemeine Beziehung zwischen einer Größe wie ν und dem Atomgewicht bestehen soll. Es scheint gegenwärtig nicht möglich, aus einer Ver-

1) Frau Curie, Phys. Zeitschr. 4, 456, 1903.

gleichung, deren Grundlagen noch so wenig gesichert sind, Schlüsse zu ziehen.

Seinen chemischen Eigenschaften und dem Aussehen seines Spektrums nach gehört das Radium zur Familie der Erdalkalimetalle und stellt in dieser Familie das höhere homologe Glied des Baryums dar. Seinem Atomgewicht nach ordnet sich das Radium in der Mendelejewschen Tabelle hinter dem Baryum in die Spalte der Erdalkalimetalle ein, und zwar in die Reihe, welche bereits das Uranium und das Thorium enthält.

Es ist oft bemerkt worden, daß diese beiden zuvor bekannten radioaktiven Elemente die höchsten Atomgewichte, 239 und 232, besitzen. Ich erwartete danach, für das Radium ein hohes Atomgewicht zu erhalten; diese Erwartung ist durch das Experiment bestätigt worden, indessen hat sich das Atomgewicht als kleiner ergeben als das des Uraniums und des Thoriums. Die Atomgewichte der übrigen radioaktiven Elemente sind unbekannt, und es scheint, daß es ernste Schwierigkeiten bereiten wird, die hauptsächlichen radioaktiven Körper mit all ihren Zerfallsprodukten in das periodische System der Elemente einzureihen.

(Aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 3. Dezember 1908.)

Bericht über die Struktur von Spektrallinien.

Von O. v. Baeyer.

Literatur.

1. A. A. Michelson, On the application of interference methods to spectroscopic measurements. Phil. Mag. (5) 34, 280, 1892.
2. A. A. Michelson, The echelon spectroscope. Astrophys. Journ. 8, 36, 1898 u. Journ. de Phys. (3) 8, 305, 1899.
3. A. Perot u. Ch. Fabry, Sur les franges des lames minces argentées et leur application à la mesure de petites épaisseurs d'air. Ann. de chim. et phys. (7) 12, 459, 1897. A. Perot u. Ch. Fabry, Théorie et application d'une nouvelle methode de spectroscopie interférentielle.

Ann. de chim. et phys. (7) **16**, 115, 1899. Ch. Fabry u. A Perot, Sur un nouveau modèle d'interféromètre. Ann. de chim. et phys. (7) **22**, 564, 1901. A. Perot u. Ch. Fabry, Mesure en longueurs d'onde de quelques étalons de longueur à bouts. Ann. de chim. et phys. (7) **24**, 119, 1901. A. Perot u. Ch. Fabry, Mesure de longueurs d'onde en valeur absolue, spectre solaire et spectre du fer. Ann. de chim. et phys. (7) **25**, 98, 1902; ferner C. R. 1896, 1898, 1899, 1900, 1901.

4. M. Laue, Über eine Beugungserscheinung, welche bei den Interferenzen an planparallelen Platten auftritt. Zeitschr. f. Math. u. Physik **50**, 280, 1904.
5. O. Lummer u. E. Gehrcke, Uber den Bau der Quecksilberlinien, ein Beitrag zur Auflösung feinster Spektrallinien. Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1902, S. 11. O. Lummer u. E. Gehrcke, Über die Anwendung der Interferenzen an planparallelen Platten zur Analyse feinster Spektrallinien. Ann. d. Phys. (4) **10**, 457, 1903.
6. E. Gehrcke, Über Interferenzpunkte. Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 237, 1905.
7. E. Gehrcke u. O. v. Baeyer, Über die Trabanten der Quecksilberlinien. Sitzber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1905, S. 1037. E. Gehrcke u. O. v. Baeyer, Über die Anwendung der Inferenzpunkte an planparallelen Platten zur Analyse feinster Spektrallinien. Ann. d. Phys. (4) **20**, 269, 1906.
8. O. Lummer u. E. Gehrcke, Theorie und Leistungsfähigkeit der Dispersionsapparate hoher Auflösungskraft. Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt, Bd. IV, Heft 1.
9. O. v. Baeyer, Über den Einfluß der Dispersion auf den Gangunterschied beim Interferenzspektroskop nach Lummer-Gehrcke. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 733, 1908 und Phys. Zeitschr. **9**, 831, 1908.
10. Fürst B. Galitzin, Zur Theorie des Stufenspektroskops. Ber. d. k. Akad. d. Wiss. Petersburg 1906.
11. L. Arons, Über einen Quecksilberlichtbogen. Wied. Ann. **47**, 767, 1892. L. Arons, Über den Lichtbogen zwischen Quecksilberelektroden, Amalgamen und Legierungen. Wied. Ann. **58**, 73, 1896.
12. O. Lummer, Herstellung und Montierung der Quecksilberlampe. Zeitschr. f. Instrk. **21**, 201, 1901.
13. R. A. Houstoun, Some spectroscopic notes. Phil. Mag. (6) **7**, 456, 1904.
14. J. Barnes, On the analysis of bright spectrum lines. Astrophys. Journ. (7) **19**, 190, 1904; Phil. Mag. (6) **7**, 485, 1904.
15. A. Gray u. W. Stewart, On the radiation of helium and mercury in a magnetic field. Proc. of the R. Soc. of London **72**, 16, 1904.
16. A. Hagenbach u. H. Konen, Über das Emissionsspektrum des Quecksilbers in Geißlerröhren. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **1**, 342, 1903.
17. P. Zeeman, Some observations on the resolving power of the Michelson echelon spectroscope. Astrophys. Journ. **15**, 218, 1902.
18. L. Janicki, Feinere Zerlegung der Spektrallinien von Quecksilber, Kadmium, Natrium, Zink, Thallium und Wasserstoff. Ann. d. Phys. **19**, 36, 1906.

19. **Fürst B. Galitzin**, Über die Struktur einiger Linien im Spektrum des Quecksilberdampfes. Ber. d. k. Akad. d. Wiss. Petersburg 1907.
20. **O. v. Baeyer**, Über die Struktur feinster Spektrallinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 88, 1907.
21. **H. Nagaoka**, Satellites of yellow and green lines of mercury. Nat. **77**, 581, 1908.
22. **H. Stansfield**, Echelon spectroscopes and the green mercury line. Nat. **78**, 8, 1908.
23. **O. Lummer** u. **E. Gehrcke**, Über eine Kadmiumamalgamlampe aus Quarz. Zeitschr. f. Instrk. **24**. 296, 1904.
24. **A. A. Michelson**, Détermination expérimentale de la valeur du mètre en longueurs d'ondes lumineuses. Travaux et Mém. du bur. intern. des poids et mesures **11**, 1, 1895.
25. **M. Hamy**, Nouvelle lampe à cadmium pour la production des franges d'interférence à grande différence de marche. C. R. **124**, 749, 1897.
26. **Ch. Fabry** u. **A. Perot**, Étude de quelqes radiations par la spectroscopie interférentielle. C. R. **126**, 407, 1898.
27. **M. Hamy**, Sur la détermination des points de repère dans le spectre. C. R. **130**, 489, 1900.
28. **Chr. Fabry**, Sur les raies satellites dans le spectre du cadmium. C. R. **138**, 854, 1904; Astrophys. Journ. **19**, 116. 1904.
29. **M. Hamy**, Sur le spectre du zinc. C. R. **138**, 959, 1904.
30. **A. Perot** et **Chr. Fabry**, Détermination de nouveaux points de repère dans le spectre. C. R. **130**, 492, 1900.
31. **Ch. Fabry** et **A. Perot**, Theorie et application d'une nouvelle méthode de spectroscopie interférentielle. C. R. **126**, 407, 1898.
32. **W. Hartmann**, Das Zeemanphänomen im sichtbaren Spektrum von Kupfer, Eisen, Gold u. Chrom. Diss. Halle 1907.
33. **A. A. Michelson**, Radiation in a magnetic field. Phil. Mag. (5) **45**, 348, 1898.
34. **Blythswood** u. **H. S. Allen**, The red *C* line of hydrogen and the Zeeman effect. Nat. **65**, 79, 1901.
35. **W. Lohmann**, Beiträge zur Kenntnis des Zeeman-Phänomens. Diss. Halle 1907.

Im Jahre 1892 entdeckte Michelson[1]) mit Hilfe seines Interferometers, daß einzelne Linien des Quecksilberspektrums nicht homogen sind, sondern außer der lichtstarken Hauptlinie eine Anzahl meist lichtschwächerer Nebenlinien besitzen. Diese sogenannten „Trabanten" liegen so nahe an der Hauptlinie, daß sie vorher der Beobachtung entgangen waren. Dieselbe eigentümliche Erscheinung fand sich auch in den Spektren anderer Elemente. Michelson und zahlreiche andere Beobachter haben dann nach verschiedenen Methoden versucht, die Abstände dieser Trabanten von den zugehörigen Hauptlinien zu bestimmen. Die Resultate wichen aber so stark voneinander ab, daß man die Be-

obachtungen kaum miteinander vergleichen konnte. Der Grund dieser Abweichungen lag in der Mangelhaftigkeit der damals zur Verfügung stehenden Spektralapparate hoher Auflösungskraft.

Erst in den letzten Jahren gelang es, diese Apparate derart vollkommen herzustellen, daß nunmehr Messungen an Spektrallinien verschiedener Stoffe vorliegen, die sowohl bezüglich der Zahl als auch der Lage der Trabanten eine recht gute Übereinstimmung zeigen. Über diese in der letzten Zeit gewonnenen Ergebnisse soll in folgendem ein zusammenfassender Bericht erstattet werden.

Die Spektralapparate, die für diese Zwecke ausreichende Leistungsfähigkeit besitzen, beruhen alle auf der Verwendung von Interferenzen hohen Gangunterschieds. Es sind zwei Typen zu unterscheiden:

1. das Stufengitter von Michelson[2]),

2. die Apparate, die auf Verwendung der an planparallelen Platten auftretenden Interferenzkurven gleicher Neigung beruhen.

Die zuletztgenannte Methode ist nun in verschiedener Weise zur Benutzung gekommen.

a) Der Interferometer von Fabry und Perot[3]).

Es werden hierbei die Interferenzen gleicher Neigung an einer planparallelen Luftschicht, die durch zwei versilberte Glasplatten begrenzt ist, im durchgehenden Licht erzeugt.

b) Das Interferenzspektroskop von Lummer und Gehrcke[5]).

Die Interferenzen gleicher Neigung werden an einer planparallelen Glasplatte bei streifendem Eintritt des Lichtes erhalten.

c) Die Methode der Interferenzpunkte[6]), wobei das Licht zwei gekreuzte planparallele Glasplatten wie bei b) durchläuft und dadurch ein Interferenzpunktsystem erzeugt.

Leistungsfähigkeit der Interferenzapparate.

Die Leistungsfähigkeit eines Spektralapparates ist bestimmt durch die kleinste auflösbare Wellenlängendifferenz. Die erreichbare Grenze ist lediglich durch die Breite der Linien, die der Spektralapparat bei Beleuchtung mit absolut homogenem Licht einer Wellenlänge erzeugt, bedingt. Unter der Breite einer Spektrallinie ist hierbei dasjenige Wellenlängenintervall verstanden, das die betreffende Linie überdeckt.

Da wir über absolut homogene Lichtquellen nicht verfügen, um experimentell die Grenzen der Auflösbarkeit zu bestimmen, müssen wir uns mit einer angenäherten Berechnung[8]) begnügen.

Die Schärfe der Linien ist bei allen Interferenzapparaten von zwei Faktoren abhängig:

1. dem Gangunterschied der interferierenden Strahlenbündel,
2. der Zahl und Intensität derselben.

Durch den Gangunterschied ist das Wellenlängenintervall zwischen zwei Interferenzstreifen benachbarter Ordnung bestimmt. Bei Vernachlässigung der Dispersion, die bei Interferenzen an Glasplatten zu berücksichtigen ist, läßt sich dies Wellenlängenintervall, das sogenannte Dispersionsgebiet $\Delta\lambda$, für alle oben erwähnten Interferenzapparate durch die einfache Beziehung darstellen:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\gamma} = \frac{\lambda}{q}, \qquad (1)$$

wo λ die betreffende Wellenlänge, γ der Gangunterschied (ausgedrückt

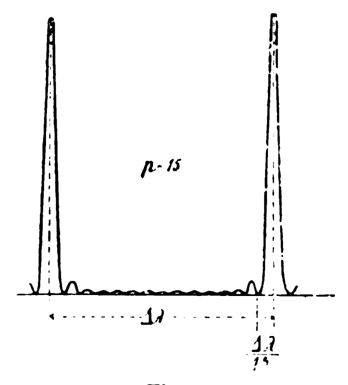


Fig. 1.

in derselben Einheit wie die Wellenlänge), $q = \frac{\gamma}{\lambda}$ die Ordnungszahl ist.

Sind nun p interferierende Strahlenbündel gleicher Intensität vorhanden, so ergibt sich aus der Berechnung der Intensitätsverteilung in der Interferenzerscheinung, daß die halbe Breite des Interferenzstreifens gleich dem $p$ten Teil des Dispersionsgebietes $\Delta\lambda$ ist.

In Fig. 1 ist als Beispiel die Intensitätsverteilung für 15 gleich intensive interferierende Strahlen dargestellt. Die Ordinaten geben die Intensität an. Wie man aus der Figur erkennt, wird die Intensität in einem Abstand von $\frac{\Delta\lambda}{15}$ vom Maximum gleich 0, d. h. die halbe Breite des Interferenzstreifens ist $\frac{\Delta\lambda}{15}$.

Um zwei verschiedene Wellenlängen voneinander getrennt wahrnehmen zu können, muß der Abstand ihrer Interferenzstreifen mindestens gleich der halben Streifenbreite sein. Allgemein wird also die kleinste noch auflösbare Wellenlängendifferenz

$$\delta\lambda = \frac{\Delta\lambda}{p} \tag{2}$$

sein.

Das Auflösungsvermögen wird gewöhnlich definiert durch die Größe

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda}.$$

Es ergibt sich also unter den erwähnten Vernachlässigungen das Auflösungsvermögen

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\lambda p}{\Delta\lambda}. \tag{3}$$

Diese Formel bietet ein bequemes Hilfsmittel, um über die Leistungsfähigkeit eines Interferenzapparates wenigstens angenähert Aufschluß zu erhalten. Für quantitative Messungen müssen die Formeln erweitert werden und zwar ist es hierfür nötig, für jede der oben genannten Apparatengruppen spezielle Formeln abzuleiten.

1. Stufengitter.

Der Strahlengang im Stufengitter ist in Fig. 2 dargestellt und zwar für den Fall, daß das Licht senkrecht auf die Plattenoberfläche eintritt. Der allgemeinere Fall, daß das Licht senkrecht unter beliebigem Winkel eintritt, mag hier außer acht gelassen werden, da für andere Einfallswinkel, die immer nur sehr klein sind, dieselben Endresultate erhalten werden[10]).

Der Gangunterschied zweier Strahlenbündel setzt sich aus zwei Teilen zusammen: Der eine Teil entsteht dadurch, daß ein Strahlenbündel immer eine Glasstufe mehr durchläuft wie das benachbarte. Der andere Teil, der aber gegenüber dem ersten sehr gering ist, ist durch die Beugung des Lichtes hinter dem Gitter bedingt. Ist

d die Dicke einer Stufe in mm,
s die Breite einer Stufe,
n der Brechungsexponent,
Θ der Beugungswinkel,
γ der Gangunterschied in mm,

so ergibt die Berechnung[2])

$$\gamma = d(n-1) + s\,\Theta = q\,\lambda. \tag{4}$$

Für das Dispersionsgebiet ergibt sich (unter Vernachlässigung des durch Beugung entstehenden Anteils des Gangunterschiedes) bei Berücksichtigung der Dispersion im Glas:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{\frac{d(n-1)}{\lambda} - d\frac{dn}{d\lambda}}. \tag{5}$$

Wie man sieht, wird durch den Einfluß der Dispersion, da $\frac{dn}{d\lambda}$ immer negativ, das Dispersionsgebiet gegenüber dem durch die vereinfachte Formel (1) gefundenen Wert verkleinert.

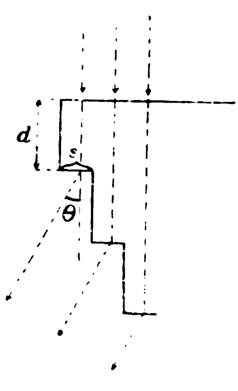


Fig. 2.

Die Anzahl der interferierenden Strahlen ist bei dem Stufengitter gleich der Zahl (p) der Stufen. Da die Intensität dieser p-Strahlenbündel gleich ist, ist die Beziehung (2) für die kleinste auflösbare Wellenlänge erfüllt.

Es ist also

$$\delta\lambda = \frac{\Delta\lambda}{p}$$

und das Auflösungsvermögen

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\lambda p}{\Delta\lambda} = p\left\{\frac{d}{\lambda}(n-1) - \lambda\frac{dn}{d\lambda}\right\}. \tag{6}$$

Es muß hier aber bemerkt werden, daß das theoretische Auflösungsvermögen nur für einen unendlich schmalen Spalt erreicht werden kann, da bei der Berechnung vorausgesetzt ist, daß streng paralleles Licht auf das Gitter auffällt. Da sich mit Änderung des Einfallswinkels

auch der Ort der Interferenzstreifen verschiebt, nimmt bei Verbreitern des Spaltes auch die Breite der Interferenzstreifen zu.

Bei dem Stufengitter können höchstens zwei Interferenzstreifen gleichzeitig beobachtet werden. Dieser Fall kann immer durch geeignete Wahl des Einfallswinkels erhalten werden. Es ist dies auch die geeignetste Stellung für quantitative Messungen. Will man die Differenz zweier Wellenlängen bestimmen, so mißt man die Winkeldifferenz $\Delta\Theta$ (bzw. den ihr proportionalen Abstand der Linien im Gesichtsfeld), die den zwei Ordnungen der einen Wellenlänge entspricht, und die Winkeldifferenz $\Delta\Theta'$ zwischen zwei Interferenzstreifen der beiden verschiedenen Wellenlängen. Da sich die Wellenlängendifferenzen wie die Winkeldifferenzen verhalten, ist die gesuchte Wellenlängendifferenz

$$\Delta\lambda' = \Delta\lambda \frac{\Delta\Theta'}{\Delta\Theta}. \tag{7}$$

2. Interferenzen gleicher Neigung.

Bei den Interferenzen gleicher Neigung bei planparallelen Platten wird der Gangunterschied lediglich durch die verschiedenen Wege, die die Strahlenbündel durchlaufen, hervorgebracht. Die Beugung, die beim Stufengitter von wesentlicher Bedeutung ist, ist hier praktisch ganz bedeutungslos[4]).

Wenn

- d die Dicke der Platte,
- n der Brechungsexponent,
- r der Winkel der Strahlen mit der Plattennormale im Innern der Platte,
- i der Einfallswinkel,

so ist der Gangunterschied für beliebige Einfallswinkel

$$\gamma = q\,\lambda = 2\,d\,n\cos r = 2\,d\sqrt{n^2 - \sin^2 i}. \tag{8}$$

a) Die **Fabry und Perotsche** „versilberte Luftplatte“ [3]).

Dieser Apparat (Fig. 3) erzeugt Interferenzen in einer Luftplatte, die durch zwei durchsichtig versilberte Glasplatten begrenzt ist. Es werden bei senkrechter Inzidenz die im durchgehenden Licht auftretenden Interferenzringe beobachtet. Da $n = 1$ und r nahezu 0^0 ist, kann ohne weiteres Formel (1) angewandt werden, d. h.

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{q} = \frac{\lambda}{2d}. \tag{9}$$

Dagegen sind die interferierenden Strahlen hier keineswegs gleich intensiv. Die Intensität nimmt vielmehr in einer geometrischen Reihe ab, die durch das Reflexionsvermögen der Versilberung gegeben ist. In-

folgedessen ist eine Berechnung des Auflösungsvermögens nicht allgemein durchführbar.

Die Zahl der gleichzeitig beobachtbaren Ordnungen ist nur durch die Größe des Gesichtsfeldes begrenzt.

Für die Berechnung von Wellenlängendifferenzen gilt dasselbe, wie für die im folgenden unter b) und c) genannten Apparate.

b) Das Interferenzspektroskop von Lummer und Gehrcke[5]).

Dieser Apparat (Fig. 4) besteht aus einer planparallelen Glasplatte, in die das Licht streifend einfällt. Um bedeutenden Verlust durch Reflexion bei dem Eintritt zu vermeiden, ist auf den Anfang der Platte ein rechtwinkliges Prisma aufgeklebt.

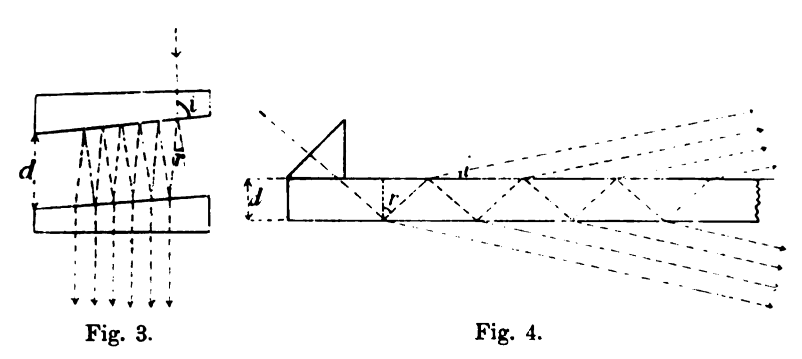


Fig. 3. Fig. 4.

Der Gangunterschied ist durch Formel (8) gegeben. Das Dispersionsgebiet berechnet sich bei Berücksichtigung der Dispersion[8]) im Glas zu

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{\gamma - \frac{4d^2}{\gamma}\lambda\frac{dn}{d\lambda}n}. \tag{10}$$

Da der Einfallswinkel immer sehr nahe 90° beträgt, kann man mit ausreichender Genauigkeit für den Gangunterschied in dieser Formel

$$\gamma = 2d(n^2 - 1)$$

einführen. Es wird dann

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{\frac{2d(n^2-1)}{\lambda} - \frac{2d}{n^2-1}\frac{dn}{d\lambda}n}.$$

Ebenso wie bei dem Stufengitter wird durch den Einfluß der Dispersion im Glas das Dispersionsgebiet etwas verkleinert.

Die Zahl p der interferierenden Strahlenbündel ist durch die

Länge der Platte gegeben. Ihrer Intensität nach sind sie angenähert gleich, da die Strahlen im Innern der Platte fast unter dem Winkel der Totalreflexion reflektiert werden und daher der Reflexionsfaktor sehr groß ist.

Infolgedessen kann man zur Berechnung der Leistungsfähigkeit angenähert Formel (2) verwenden, d. h. es ist

$$\delta\lambda = \frac{\Delta\lambda}{p}$$

und

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = p \cdot 2d \left\{ \frac{n^2-1}{\lambda} - \frac{n}{n^2-1} \frac{dn}{d\lambda} \right\}.$$

Die Berechnung von Wellenlängendifferenzen aus den beobachteten Winkeldifferenzen kann nicht auf so einfache Weise wie bei dem Stufengitter erfolgen, da mit abnehmendem Einfallswinkel die Abstände benachbarter Ordnungen abnehmen und infolgedessen auch die gleichen Wellenlängendifferenzen entsprechenden Winkeldifferenzen in verschiedenen Ordnungen verschieden sind.

Zur Berechnung kann man sich zweckmäßig eines graphischen Interpolationsverfahrens bedienen.

c) Die Methode der Interferenzpunkte von Gehrcke[6]) (zwei gekreuzte planparallele Platten).

Zur Berechnung des Auflösungsvermögens und von Wellenlängendifferenzen dienen dieselben Formeln wie bei dem Interferenzspektroskop.

Vergleicht man die verschiedenen Interferenzapparate, so kann man ihre Eigenschaften etwa folgendermaßen kurz charakterisieren:

1. Stufengitter.

Bei dem Stufengitter ist der Gangunterschied klein gegenüber der Interferenzplatte bei schiefer Inzidenz (bei gleicher Plattendicke etwa viermal kleiner). Bei gleicher Anzahl interferierender Strahlenbündel würde also das Auflösungsvermögen des Stufengitters bei gleicher Plattendicke viermal kleiner wie bei der Interferenzplatte sein. Um dies zu vermeiden, macht man gewöhnlich die Stufenzahl groß (30 bis 35 Stufen). Andererseits bietet der verhältnismäßig kleine Gangunterschied den Vorteil, daß das Dispersionsgebiet entsprechend groß ist. Ein Nachteil liegt in der Notwendigkeit, sehr enge Spalte verwenden zu müssen.

2. Fabry und Perotsche Luftplatte.

Der Gangunterschied läßt sich bei diesem Apparat beliebig vergrößern. Dagegen ist die Schärfe der Linien geringer als bei den

anderen Apparaten, da hier die interferierenden Strahlenbündel rasch an Intensität abnehmen. Wollte man zur Erhöhung des Reflexionsvermögens sehr dicke Versilberung verwenden, so würde dadurch die Helligkeit der Interferenzerscheinung wesentlich beeinträchtigt werden.

3. Interferenzplatte.

Die Interferenzplatte ergibt relativ zur Dicke sehr große Gangunterschiede.

Wegen des hohen Reflexionsvermögens bei streifendem Eintritt nimmt die Intensität der interferierenden Strahlen nur wenig ab. Die Zahl derselben findet vorläufig noch ihre Beschränkung in der technischen Schwierigkeit, Platten von großer Länge herzustellen. Die erreichbare Schärfe der Linien ist wegen des hohen Gangunterschiedes immerhin schon sehr gut und wird im Gegensatz zum Stufengitter durch die Spaltbreite nicht beeinflußt.

Es muß bei dieser Gelegenheit noch einmal darauf hingewiesen werden, daß hier die Schärfe einer Linie durch den Spektralbereich definiert ist, den der Interferenzstreifen einnimmt. Diese so definierte Schärfe, die allein für die Leistungsfähigkeit in Betracht kommt, ist aber keineswegs identisch mit der scheinbaren Schärfe, die die Interferenzstreifen bei okularer Betrachtung zu haben scheinen. Hierbei wird man diejenige Linie für die schärfere halten, die im Verhältnis zum Abstand zweier benachbarter Ordnungen die schmälere ist. Welcher Spektralbereich der Streifenbreite entspricht, kann man erst entscheiden, wenn das Wellenlängenintervall zwischen zwei Ordnungen berechnet ist.

Eine Folge davon ist, daß bei den heute gebräuchlichen Stufengittern (z. B. von 30 Stufen) die Interferenzstreifen schärfer erscheinen wie bei den besten vorhandenen Interferenzspektroskopen. Denn bei den Stufengittern wird die Streifenbreite $^1/_{15}$ des Abstandes zweier Ordnungen, bei der Interferenzplatte (20 interferierende Strahlen angenommen) höchstens $^1/_{10}$ dieses Abstandes betragen. Trotzdem ist die Interferenzplatte an Leistungsfähigkeit dem Stufengitter überlegen, wenn die Dicke der Platte gleich der Stufenhöhe des Gitters ist.

4. Gekreuzte Interferenzplatten.

Allen den bisher erwähnten Apparaten haftet der Mangel an, daß die richtige Zuordnung Schwierigkeiten macht, d. h. man kann nicht ohne Zuhilfenahme anderer Beobachtungsmittel entscheiden, ob eine gemessene Wellenlängendifferenz nach Seite der größeren oder kleineren Wellenlängen zu rechnen ist. Diesen Fehler vermeidet man bei Anwendung von Interferenzpunkten, da hier die Spektren verschiedener

Ordnung nicht zusammenfallen, sondern räumlich getrennt sind. Außerdem kann man mit dieser Methode reelle Linien von sogenannten „Geistern“, die bei unvollkommener Planparallelität entstehen, unterscheiden. Ein Nachteil der Methode liegt in der Lichtschwäche der Erscheinung.

Leistungsfähigkeit der besten bis jetzt vorhandenen Interferenzapparate, die zu quantitativen Messungen von Linienstrukturen Verwendung gefunden haben.

1. Stufengitter.

Die größten bis jetzt für Messungen verwandten Stufengitter bestehen aus 32 bis 34 1 cm dicken Glasplatten (hergestellt von A. Hilger, London). Die in den Tabellen erwähnten Messungen von Janicki, Lohmann, Fürst Galitzin sind mit solchen Instrumenten ausgeführt. Für das von Janicki verwandte Instrument gelten folgende Angaben:

Ångström-Einheiten.

Wellenlänge	Dispersionsgebiet	kleinste wahrnehmbare Wellenlängendifferenz
5790	0,542	0,016
4047	0,235	0,007

2. Methode der Interferenzpunkte.

Die besten planparallelen Platten (hergestellt von Zeiß, Jena — Häcke, Berlin — Hilger, London) sind

5 mm dicke Platte von Zeiß, 20 cm lang

Wellenlänge	Dispersionsgebiet	kleinste wahrnehmbare Wellenlänge
5790	0,284	0,014
4047	0,133	0,007

$p = 20$ gesetzt.

10 mm dicke Platte von Hilger, 30 cm lang

Wellenlänge	Dispersionsgebiet	kleinste wahrnehmbare Wellenlänge
5790	0,135	0,009
4047	0,061	0,004

$p = 15$ gesetzt.

Die bisherige Zusammenstellung der Leistungsfähigkeit von Interferenzapparaten bezog sich nur auf Apparate mit vollkommen plan-

parallelen Glas- bzw. Luftplatten. Tatsächlich ist es natürlich unmöglich, solche Instrumente mit absoluter Genauigkeit herzustellen. Besonders die älteren Apparate dieser Gattung waren noch recht unvollkommen, so daß es nicht wundernehmen kann, wenn die zahlreichen, seit Michelsons Arbeiten angestellten Untersuchungen über Struktur von Spektrallinien kaum vergleichbare Resultate ergeben haben. Die Abweichungen waren sowohl der Zahl als der Lage der Trabanten nach so groß, daß man schon glaubte, annehmen zu müssen, die Trabanten könnten je nach der Art der Erzeugung des Spektrums verschiedene Lagen einnehmen. Erst die Untersuchungen der neuesten Zeit mit wesentlich verbesserten Apparaten und Methoden ergaben, daß selbst in den äußerst komplizierten Quecksilberlinien die zahlreichen Trabanten eine wohl definierte, bis auf wenige Tausendstel Ångström-Einheiten genau meßbare Lage haben. Um den heutigen Stand der Forschung auf diesem Gebiet zu charakterisieren, kann man wohl mit Recht die älteren Untersuchungen übergehen und sich bei der Zusammenstellung auf die neueren Resultate beschränken.

Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Trabanten von Spektrallinien.

Quecksilberspektrum.

Um die Struktur von Spektrallinien zu untersuchen, ist es natürlich notwendig, die Linien so scharf wie möglich zu erhalten. Da die Breite wesentlich vom Druck abhängig ist, kommen bei diesen Beobachtungen nur solche Methoden in Betracht, die es ermöglichen, ein Spektrum im Vakuum herzustellen. Speziell für Erzielung eines Quecksilberspektrums dienen:

1. Der Quecksilberlichtbogen im Vakuum.

Am besten hat sich hier die Aronssche Quecksilberlampe[11]) in der von Lummer[12]) angegebenen Form bewährt.

2. Geißlerröhren mit Quecksilberelektroden.

Da auch die hohe Temperatur die Schärfe der Linien beeinträchtigt, muß man in allen Fällen mit möglichst geringen Stromstärken arbeiten.

Ältere Beobachtungen an Quecksilberlinien, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll, sind angestellt worden von Michelson[1]), Fabry und Perot[31]), Lummer und Gehrcke[5]), Houstoun[13]), Barnes[14]), Gray und Stewart[15]), Hagenbach und Konen[16]) (letztere mittels Rowlandschen Gitters).

In der Tabelle I sind die neueren Messungen zusammengestellt. Was die Zahl und Lage der Trabanten anbelangt, stehen die Resultate der verschiedenen Beobachter in recht gutem Einklang. Bei manchen Linien, wie 4359 und 5461, sind größere Abweichungen vorhanden.

Tabelle I.

Quecksilberspektrum.

Ångströmeinheiten.

	versilberte Luftplatte	Stufengitter			gekreuzte Interferenzplatten		
	Fabry u. Perot[31])	Janicki[18])		Fürst Galitzin[19])	v. Baeyer[9, 20])		Gehrcke u. v. Baeyer[7, 9])
4047		−0,111	1/3		−0,111	4	−0,104
		−0,051	3/4		−0,053	1	−0,045
		+0,067	1/2		+0,067	3	+0,071
					+0,126	2	+0,127
4078		−0,076	1/6		−0,076	2	−0,071
		−0,046	1/6		−0,047	2	−0,041
		+0,032	1/10		+0,033	4	
		+0,049	1/4		+0,048	1	+0,053
		+0,074	1/9		+0,073	3	+0,181
4339		−0,12	1/10		kein Trabant sichtbar		
		+0,06	1/10				
4348		−0,046	1/5		−0,049	1	−0,044
		+0,053	1/7		+0,050	3	+0,051
		+0,083	1/7		+0,080	2	+0,076
4359		(−0,161)*)	2/3	(−0,155)*)	−0,159	2	−0,159
		−0,112	2/3		−0,107	4	−0,109
		−0,097	2/3	−0,092	−0,093	4	−0,100
		−0,052	1/7		−0,045	7	
		−0,023	1		−0,017	1	−0,016
					+0,019	5	
		+0,020	1/5	+0,027	+0,028	6	+0,025
		+0,043	1/4	+0,053	+0,044	5	+0,047
		+0,105	2/3	+0,118	+0,114	5	+0,113
		(+0,121)*)	2/3	(+0,131)*)	+0,185	3	+0,188

*) +0,121 bei Janicki und +0,131 bei Galitzin sind falsch zugeordnet. Bei richtiger Zuordnung ergibt sich −0,161 und −0,155.

	versilberte Luftplatte		Stufengitter			gekreuzte Interferenzplatten		
	Fabry u. Perot[31]		Janicki[18]		Fürst Galitzin[19]	v. Baeyer[9,20]		Gehrcke u. v. Baeyer[7,9]
4916			ohne Trabant			ohne Trabant		
	—0,224[17]		—0,232	1/5	—0,236	—0,237	2	—0,229
	—0,076		—0,099	1/10	—0,099	—0,101	4	—0,098
	—0,052		—0,066	1/7	—0,068	—0,068	3	—0,052
5461					—0,047	—0,049	5	
	+0,008					—0,024	1	
	+0,082		+0,088	1/3	+0,085	+0,082	1	+0,088
	+0,136		+0,133	1/8	+0,129	+0,125	3	+0,134
						+0,211	6	+2,...
			—0,113	1/3				
			—0,050	1/4	—0,049	—0,048	2	—0,054
5769	+0,048		+0,046	1/3	+0,042	+0,044	1	+0,045
			+0,087	1/10				
			+0,120	1/10				
			—0,251	1/10				
			—0,187	1/10	—0,190	—0,18...	4	—0,193
	—0,131		—0,119	1/5	—0,121	—0,122	1	—0,122
5790			+0,084	1/9	+0,086			
			+0,132	1/7	+0,132	+0,133	2	+0,136
			+0,168	1/10	+0,169			
			+0,230	1/7	+0,228	+0,228	3	+0,230

Diese sind aber größtenteils nur durch die Unsicherheit in der Bestimmung der Lage der Hauptlinien bedingt. Letztere sind nämlich gerade bei diesen Linien sehr breit, was eine exakte Bestimmung ihrer Lage sehr erschwert. Bezieht man die Lage der Trabanten bei den einzelnen Beobachtern auf einen der Trabanten, statt auf die Hauptlinie, so findet man eine bessere Übereinstimmung. Bei wenigen Linien, wie 4339, 5769, 5790, sind mit dem Stufengitter mehr Trabanten, die allerdings recht lichtschwach sind, beobachtet worden, wie mit dem Interferenzspektroskop.

In den Tabellen sind auch die Intensitätsangaben, soweit solche vorliegen, aufgeführt. Bei Janicki sind die Intensitäten in Bruchteilen der Intensität der Hauptlinie geschätzt. Bei Gehrcke und v. Baeyer geben die Zahlen die Reihenfolge der Trabanten ihrer

Intensität nach an, und zwar entsprechen größere Zahlen kleineren Intensitäten.

In neuester Zeit sind noch weitere Untersuchungen über einige Quecksilberlinien von Nagaoka[21]) und Stansfield[22]) veröffentlicht. Nagaoka findet mittels eines Stufengitters, dessen theoretische Leistungsfähigkeit etwa den Apparaten von Janicki und Fürst Galitzin entspricht, bei der Linie λ 5461: 7 neue Trabanten, bei λ 5790: 3 neue Trabanten. Stansfield beobachtet sogar 18 Komponenten der grünen Linie 5461. Es bedarf aber erst des Nachweises, daß hier nicht sogenannte „Geister“ im Spiele sind.

Kadmiumspektrum.

Als Lichtquellen für das Kadmiumspektrum kommen in Betracht:

1. die Kadmiumamalgamlampe von Lummer und Gehrcke[23]),
2. die Michelsonsche Kadmiumlampe[24]). Sie besteht aus einem Geißlerrohr mit Kadmiumfüllung, das in einem Heizkasten bis zum Verdampfen des Kadmiums erhitzt werden kann.

   Von Hamy[25]) wurde diese Lampe verbessert, indem er statt Innenelektroden Außenelektroden verwendet.

Tabelle II.

Kadmiumspektrum.

Ångströmeinheiten.

	versilberte Luftplatte	Stufengitter		Gekreuzte Interferenzplatten.	
	Fabry u. Perot[26]) (Hamy)*)[27])	Janicki[18])		Gehrcke u. v. Baeyer[7, 9])	
4678		—0,056	1/6	—0,055	2
		+0,030	1/3	+0,035	1
4800	—0,082	—0,080	1/5	—0,083	3
		—0,034	1/6	—0,038	1
	+0,082	+0,059	1/4	+0,063	2
5086	+0,079*)	+0,076	1/5	+0,081	
		—0,026	1/8		
6325	1 Trabant*)	1 Trabant.			

*) +0,079 beobachtet von Hamy und Fabry[28]).



Außer den in der Tabelle II aufgeführten Kadmiumlinien wurden noch untersucht die Linien

$\lambda = 4662$ von Hamy[27]) und Janicki[18]),
$\lambda = 5155$ " " " "
$\lambda = 6439$ von Michelson, Fabry und Perot, Hamy, Gehrcke und v. Baeyer, Janicki,

und sämtlich als einfach befunden.

Wismutspektrum.

Linien des Wismutspektrums wurden von Gehrcke und v. Baeyer untersucht.

Als Lichtquelle wurde eine Wismutamalgamlampe[7]) aus Quarz verwendet.

Die Ergebnisse der Messungen an den Linien λ—4722 und 4122 sind in der folgenden Tabelle III aufgeführt.

Tabelle III
Ångström-Einheiten.

λ	Gekreuzte Interferenzplatten		
	Gehrcke u. v. Baeyer[7, 9])	Intensität	v. Baeyer[20, 9])
4122	—0,21 ?		
	+0,15 ?		
4722	+0,057	1	+0,058
	+0,104	3	+0,100
	+0,242	2	+0,242
	+0,289	1	+0,283
	+0,316	1	+0,318

Zinkspektrum.

Das Zinkspektrum kann hergestellt werden

1. mit Zinkamalgamlampe aus Quarz[7]),
2. mit einer Geißlerröhre mit Zinkfüllung und Außenelektroden nach Hamy[29]),
3. mit dem „Trembleur" von Fabry und Perot[30]). Er besteht aus einem Unterbrecher mit Zinkelektroden im Vakuum.

Die Zinklinien sind sämtlich einfach.

Dies wurde festgestellt für die Linien:

$\lambda = 4630$	von Hamy[29]), Janicki[18]),				
$\lambda = 4680$	„	„	„	Gehrcke u. v. Baeyer[7]),	
$\lambda = 4722$	„	„	„	„	„
$\lambda = 4810$	„	„	„	„	„
$\lambda = 5182$	„	„	„	„	„
$\lambda = 6362$	„	„	„	„	„

Thalliumspektrum.

Im Thalliumspektrum ist die Linie $\lambda = 5351$ untersucht, und zwar von Michelson[1]), Fabry und Perot[31]), Barnes[14]) und Janicki[18]). Nach den vorliegenden Untersuchungen sind Trabanten vorhanden, aber der Zahl und Lage nach noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Kupferspektrum.

Über das Kupferspektrum liegt bis jetzt nur eine Messung von W. Hartmann[32]) mittels Stufengitters vor.

Das Spektrum wurde mittels „Trembleur" nach Fabry und Perot hergestellt.

$\lambda = 5782$ ergab einen Trabanten im Abstand von 0,082 Å.-E.
$\lambda = 5700$ „ „ „ „ „ „ 0,080 „

Natrium.

Die beiden *D*-Linien sind entgegen den Angaben von Michelson[33]) nach den Untersuchungen von Janicki[18]) und Gehrcke und v. Baeyer[7]) einfach.

Wasserstoff.

Die rote Wasserstofflinie λ 6563 ist nach Michelson[33]) doppelt, und zwar gibt er den Abstand der beiden Komponenten zu 0,14 Å.-E. an.

Dies wurde bestätigt von Blythswood und Allen[34]), Janicki[18]), Gehrcke und v. Baeyer[7]).

Helium.

Die Heliumlinie λ 5876 wurde von Janicki[18]) untersucht: sie besitzt einen Trabanten im Abstand von +0,347 Å.-E.

Die Heliumlinie λ 4713 ist eine Doppellinie, der Abstand der beiden Komponenten beträgt nach Lohmann[35]) 0,240 Å.-E. Bei λ 4472 findet er einen Trabanten +0,204.

Neon.

Nach Lohmann[35]) sind sämtliche Neonlinien einfach und zeichnen sich durch besondere Schärfe aus.

Betrachtet man die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse der Forschung über Linienstrukturen, so fällt vor allem die Sonderstellung auf, die das Quecksilberspektrum einnimmt. Fast alle Quecksilberlinien des sichtbaren Spektrums zeigen einen äußerst komplizierten Bau. Dabei ist gar nicht ausgeschlossen, daß bei Anwendung von Interferenzapparaten noch höherer Leistungsfähigkeit, wie sie bisher erreicht wurde, die Zahl der Trabanten eine weitere Vermehrung erfahren wird. Außer bei Quecksilber fanden sich bis jetzt nur noch im Wismutspektrum Linien ähnlich komplizierter Natur. Man könnte aus diesen Angaben schließen, daß die komplexe Struktur an hohe Atomgewichte geknüpft wäre. Das vorliegende Beobachtungsmaterial gestattet aber noch nicht derartige Folgerungen zu ziehen. Erst wenn die Spektren möglichst aller Elemente untersucht sein werden, wird man diese Frage entscheiden können.

Ob die Serieneinteilung der Spektrallinien, die sich in vielen anderen Fällen so außerordentlich fruchtbar für die Forschung erwiesen hat, irgendeinen Zusammenhang in den Linienstrukturen erkennen läßt, ist auch noch eine offene Frage. Untersuchungen dieser Art scheitern vorläufig noch daran, daß die vorhandenen Interferenzapparate Linien im ultravioletten Teil des Spektrums nicht zu untersuchen gestatten.

(Eingegangen 17. November 1908.)

Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösung. II. und III. Teil[1]).

Von **Edward W. Washburn.**

Gruppe II.

Methoden, denen die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Ionenbeweglichkeiten zugrunde liegt.

Inhalt: 1. Einleitung. 2. Die Hydratation von Rohrzucker vom Standpunkte der kinetischen Theorie aus. 3. Relative Hydratation von Ionen, aus der Ionenbeweglichkeit abgeleitet. 4. Einfluß von Änderungen der Temperatur und der Viskosität des Mediums auf das Ionenleitvermögen. 5. Beziehung zwischen der Größe der Ionen und den physikalischen Eigenschaften wäßriger Lösungen: a) Änderung der Ionengröße mit der Temperatur; b) Änderung der Ionengröße mit der Konzentration; c) Beziehung zwischen Ionengröße und Dichtigkeit; d) Beziehung zwischen Ionengröße und Viskosität; e) weitere Beziehungen. 6) Die Messung der Ionenhydratation und der wahren Überführungszahlen durch Überführungsexperimente bei Gegenwart eines Nichtelektrolyten.

1. Einleitung.

Diese Gruppe umfaßt die Methoden zum Studium der Hydratation, welche sich auf kinetische oder mechanische Theorien über gewisse Eigenschaften der Lösungen und über gewisse in solchen auftretende Erscheinungen gründen. Diese Methoden sind bisher fast ausschließlich auf Lösungen von Elektrolyten beschränkt gewesen, und, soviel ich weiß, gibt es nur ein einziges Beispiel einer Anwendung dieser Methoden auf einen Nicht-Elektrolyten. Ich werde mich daher in diesem Teile meines Berichtes hauptsächlich mit dem Gebiete der Ionentheorie zu beschäftigen haben, welches von einem kinetischen Standpunkte aus solche Begriffe behandelt wie: 1. Ionenleitfähigkeiten, Diffusionskoeffizienten und die Einflüsse, welche Änderungen der Temperatur, der Konzentration und der Natur des Lösungsmittels auf diese Größen ausüben; 2. die Beziehung zwischen der Ionengröße und gewissen physikalischen Eigenschaften der Lösung, wie Dichte, Viskosität usw.; 3. schließlich auch Überführungseffekte als Begleiterscheinungen der Elektrolyse.

In Anbetracht der Natur der in diese und in die folgende Gruppe gehörenden Methoden (— die in manchen Fällen auf Voraussetzungen beruhen, welche noch nicht allgemeine Anerkennung gefunden haben —)

1) I: dieses Jahrb. **5**, 493—552, 1908.

habe ich mich nach Kräften bemüht, die verschiedenen Theorien in ihrem ursprünglichen Wortlaut wiederzugeben.

2. Die Hydratation von Rohrzucker vom Standpunkte der kinetischen Theorie aus.

Einstein[1]) hat kürzlich, ausgehend von rein kinetischen Überlegungen, eine Formel abgeleitet, welche den Viskositätskoeffizienten k einer verdünnten Lösung zu dem Viskositätskoeffizienten k_0 des reinen Lösungsmittels und dem Volumen v in Beziehung setzt, welches die in der Volumeneinheit der Lösung enthaltenen gelösten Moleküle einnehmen. Diese Formel lautet:

$$\frac{k}{k_0} = 1 + v.$$

Der Ableitung dieser Gleichung liegt die Annahme zugrunde, daß die gelösten Moleküle Kugeln seien, die im Vergleich zu den Molekülen des Lösungsmittels, zwischen denen sie sich bewegen, groß sind. Einstein wandte seine Formel auf die Daten für eine einprozentige Zuckerlösung an und fand, daß die Gegenwart des Zuckers einen stärkeren Einfluß auf die Viskosität des Mediums ausübte, als nach der kinetischen Theorie zu erwarten war. Er spricht seine Schlußfolgerungen mit den Worten aus[2]):

„Während also die Zuckerlösung, was ihre Dichte anbelangt, sich wie eine Mischung von Wasser und festem Zucker verhält, ist der Einfluß auf die innere Reibung viermal größer, als er aus der Suspendierung der gleichen Zuckermenge resultieren würde. Es scheint mir dies Resultat im Sinne der Molekulartheorie kaum anders gedeutet werden zu können, als indem man annimmt, daß das in Lösung befindliche Zuckermolekül die Beweglichkeit des unmittelbar angrenzenden Wassers hemme, so daß ein Quantum Wasser, dessen Volumen ungefähr das Dreifache des Volums des Zuckermoleküls ist, an das Zuckermolekül gekettet ist".

Dieser Schluß stimmt qualitativ mit den Ergebnissen der im ersten Teile meines Berichtes besprochenen Methoden überein.

---

3. Relative Hydratation von Ionen, aus der Ionenbeweglichkeit abgeleitet.

Die merkwürdige Tatsache, daß von den Ionen der irgendeiner Gruppe des periodischen Systems angehörenden Elemente gerade die

1) Einstein, Eine neue Bestimmung der Molekül-Dimensionen. Ann. d. Phys. (4) **19**, 301, 1906.

2) a. a. O., S. 301.

der Elemente mit niedrigerem Atomgewicht und niedrigerem Atomvolumen ein geringeres Äquivalentleitvermögen und demzufolge eine geringere Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, hat frühzeitig die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt. Ein schlagendes Beispiel hierfür liefern die Alkalimetalle, wie aus nachstehender Tabelle XIV hervorgeht. In dieser

Tabelle XIV.

I	II Atomgewicht	III Atomvolumen	IV $l_{18°}$	V $k \cdot 10^7$
Li	7,0	13,1	33,4	7,6
Na	23,0	23,7	43,5	7,4
K	39,1	45,5	64,6	6,0
Rb	85,5	56	67,5	5,3
Cs	132,9	7,1	68	5,2

Tabelle enthält die Spalte II die Atomgewichte der Elemente, Spalte III ihre Atomvolumina im festen Aggregatzustande und Spalte IV das Äquivalentleitvermögen ihrer Ionen bei 18^0 nach den Berechnungen von Kohlrausch.

Dieses anomale Verhalten zeigt sich auch an den Viskositätskoeffizienten der Ionen, denn die Ionen der größeren und schwereren Atome haben die kleinste Viskosität[1]. Bredig[2]) glaubte, diese Anomalie möglicherweise durch die Annahme erklären zu können, daß das leichtere Ion vielleicht einen größeren Querschnitt haben oder so gestaltet sein könnte, daß es einen größeren Widerstand böte. Wenn dem so wäre, so dürfte man erwarten, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten dieser Metalle in Quecksilber ein ähnliches Verhalten zeigten. Das ist jedoch nicht der Fall, wie aus Spalte V der Tabelle XIV hervorgeht. Diese Spalte enthält die Diffusionskoeffizienten k der Alkalimetalle in Quecksilber. Die Diffusionsgeschwindigkeiten zeigen dieselbe Reihenfolge, die man nach den Atomgewichten und den Atomvolumina dieser Elemente erwarten sollte[3]. Um diese scheinbare Anomalie zu erklären, hat man die Annahme gemacht[4, 5]), daß die Ionen hydratisiert seien, und zwar sollen

1) Euler, Wied. Ann. **68**, 273, 1897.

2) Bredig, Zeitschr. f. phys. Chem. **13**, 277, Fußnote 2, 1894.

3) Diese Diffusionskoeffizienten sind einer Arbeit von v. Wogau (Ann. d. Phys. (4) **23**, 369, 1907) entnommen. Euler (Wied. Ann. **68**, 273, 1897) hat gezeigt, daß eine ähnliche Beziehung auch für die Diffusionskoeffizienten der Halogene in nichtwäßrigen Lösungen gilt.

4) Euler, a. a. O.

5) Bredig, a. a. O.

die Ionen der leichteren Elemente einer gegebenen Gruppe stärker hydratisiert (und daher tatsächlich größer und schwerer) sein als die der schwereren Elemente. Berücksichtigen wir das zu Anfang des ersten Teiles dieses Berichtes [1]) Gesagte, so sehen wir, daß diese Annahme die Alkalimetalle in dieselbe Reihenfolge hinsichtlich ihres Hydratationsgrades einordnet, die wir auch aus der Wirkung ihrer Salze auf die Aktivität des Lösungsmittels abgeleitet hatten. Einen direkten Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung sowie für die relative Menge des mit einigen dieser Ionen verbundenen Wassers werden wir weiter unten erörtern [2]).

4. Einfluß von Änderungen der Temperatur und der Viskosität des Mediums auf das Ionenleitvermögen.

Vor mehr als einem Vierteljahrhundert, und 5 Jahre, ehe Arrhenius seine Theorie der elektrolytischen Dissoziation veröffentlichte, hat Stephan [3]) die Beziehung zwischen der Fluidität und der elektrischen Leitfähigkeit verdünnter Lösungen von Elektrolyten untersucht. Dabei kam er zu dem Schlusse, daß die Ionen hydratisiert wären und bei ihrer Wanderung durch die Lösung einen Teil des Lösungsmittels mit sich führten. Der Grund, der ihn zu dieser Folgerung führte, war dem sehr ähnlich, der 20 Jahre später Kohlrausch veranlaßt hat, eine ähnliche Hypothese zur Erklärung der auffälligen Beziehungen zwischen den Werten der Ionenleitvermögen und ihren Temperaturkoeffizienten aufzustellen. Stephan bestimmte die Fluidität und die elektrische Leitfähigkeit verdünnter Lösungen der Chloride und Jodide der Alkalimetalle in Alkohol-Wasser-Gemischen verschiedener Zusammensetzung. Er fand, daß bei konstanter Temperatur, aber veränderlicher Alkoholmenge das Leitvermögen Λ_∞ sehr verdünnter Lösungen dieser Salze dem Gesetze

$$\Lambda_\infty \eta = \text{const}$$

gehorchte, und zwar für Mischungen von reinem Wasser angefangen bis aufwärts zu dem 50 Proz. Alkohol enthaltenden Gemisch größter Viskosität. Dieser Gültigkeitsbereich umfaßt eine dreifache Vermehrung der Viskosität η des Mediums. Als weitere Stütze für seine Schlußfolgerungen führte er an, daß der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens der Lösungen in den verschiedenen Mischungen, wie auch in reinem Wasser in allen Fällen nahezu identisch mit dem Temperatur-

1) Dieses Jahrb. 5, 499, 1908.
2) Abschnitt 6, S. 90.
3) Stephan, Wied. Ann. 17, 673, 1882.

koeffizienten der Viskosität des Mediums sei. Diese Ergebnisse führten zu dem Schlusse[1]), „daß jedes Ionenmolekül die benachbarten Moleküle des Lösungsmittels einfach mitnimmt".

Eine bedeutende Erweiterung hat unsere Kenntnis von dem Leitvermögen und der Viskosität der Lösungen von Elektrolyten in gemischten Lösungsmitteln durch die neueren Untersuchungen von Jones und seinen Mitarbeitern erfahren[2]). Aus ihren Versuchen geht klar hervor, daß in allen Fällen zwischen der Leitfähigkeit und der Fluidität des Lösungsmittels ein ausgesprochener Parallelismus besteht. Ein Minimum der Leitfähigkeit ist immer von einem Minimum der Fluidität begleitet, und beide Minima treten annähernd bei derselben prozentischen Zusammensetzung auf. Eine weitere Diskussion des Leitvermögens in gemischten Lösungsmitteln müßte notgedrungen eine Behandlung des Problems des Lösungsvorganges im allgemeinen mit umfassen, und eine solche würde mich aus dem Rahmen meines Berichtes hinausführen. Das Phänomen der Hydratation in Lösungen ist nur ein Teil des allgemeinen Problems der Vereinigung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff in Lösungen. Es ist indessen nicht meine Absicht, dieses Problem für andere Lösungsmittel als Wasser zu behandeln, und ich verweise deshalb solche Leser, die sich für die andere Seite des Gegenstandes interessieren, auf die ausgezeichnete Zusammenstellung, die Carrara über die Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen gegeben hat[3]).

Die Hypothese von Kohlrausch.

Fr. Kohlrausch[4]) hat die Ansicht zum Ausdruck gebracht, daß die Beziehungen, die zwischen den Werten für das Ionenleitvermögen und

---

1) Stephan, a. a. O. S. 700.

2) Jones u. a., Conductivity and Viscosity in Mixed Solvents, Carnegie Inst. Publ. Nr **80**, 1907. — Hierher gehört auch eine neuere Untersuchung von Hartley, Thomas and Applebey (Trans. Chem. Soc. **93**, 538, 1908). Diese Forscher untersuchten Lösungen in Gemischen von Wasser und Pyridin. Dabei fanden sie, daß das Produkt $\Lambda_{\infty}\eta$ regelmäßig mit zunehmendem Pyridingehalt abnahm, bis zu einem Gehalt des Gemisches von 67 Proz. Pyridin. — Man vergleiche in diesem Zusammenhange auch eine neuere Arbeit von Pissarjewski u. Karp (Zeitschr. f. physik. Chem. **63**, 257, 1908), „Die Beziehung zwischen der Diffusionskonstante, der innern Reibung und dem elektrischen Leitvermögen".

3) Carrara, Gazz. Chim. Ital. **37**, 1, 525, 1907; ferner: Sammlung Ahrens **12**, 404, 1908.

4) Fr. Kohlrausch, The Resistance of the Ions and the Mechanical Friction of the Solvent. Proc. Roy. Soc. **71**, 338, 1903.

seinem Temperaturkoeffizienten bestehen, kaum anders zu verstehen wären, als auf Grund der Annahme, daß sich um jedes Ion eine Atmosphäre des Lösungsmittels bewege, deren Dimensionen durch die individuellen Eigenschaften des Ions bestimmt sind, und daß der elektrolytische Widerstand eines Ions ein Reibungswiderstand sei, der mit den Dimensionen dieser Atmosphäre zunimmt. Eine der wichtigsten Beziehungen, durch die Kohlrausch zu dieser Folgerung geführt wurde, ist der Umstand, daß der Temperaturkoeffizient α des Leitvermögens l eines gegebenen Ions eine Funktion eben dieses Leitvermögens ist und durch die Gleichung

$$\alpha = a + b\left(\frac{1}{l_{18^\circ}}\right) + c\left(\frac{1}{l_{18^\circ}}\right)^2$$

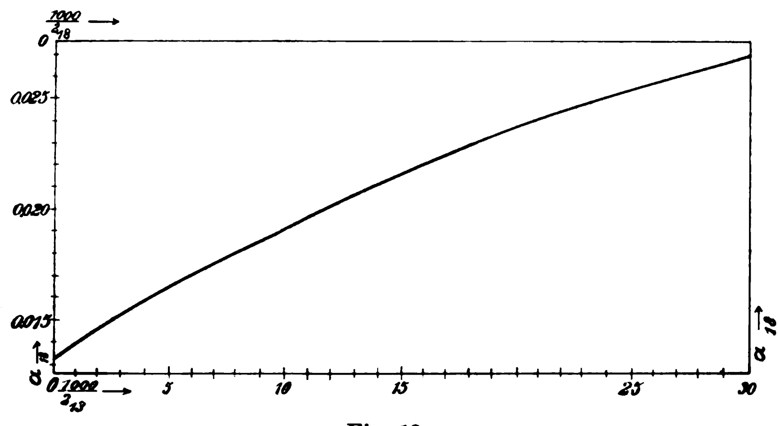


Fig. 18.

ausgedrückt werden kann, in welcher $a = 0{,}01341$, $b = 0{,}640$ und $c = 6{,}94$ ist. Fig. 18 zeigt die Kurve dieser Gleichung mit den Punkten für die Werte von l für zahlreiche Lösungen[1]). Ich zitiere und erörtere die Beziehungen, die Kohlrausch abgeleitet hat, im folgenden mit seinen eigenen Worten[2]):

„Aus dem ganzen Temperaturverhalten muß man den Schluß ziehen, daß der Ionenwiderstand wesentlich bedingt ist durch Wasserhüllen, die dem Ion, je nach seiner Individualität in verschiedener Größe, anhaften, d. h. mit ihm wandern. Daß ein, in einer Flüssigkeit enthaltenes Atom oder ein Atomkomplex daselbst nicht wandern kann, ohne Teile des

1) Fr. Kohlrausch, Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 130, 1908. Die Fig. 18 ist dieser Veröffentlichung (S. 131) entnommen.

2) Fr. Kohlrausch, a. a. O., S. 130.

Lösungsmittels mit zu ziehen, wenn das wandernde obendrein, so wie hier, elektrisch geladen ist, muß man von vornherein annehmen".

„Macht man die Annahme, daß der elektrolytische Widerstand eines Ions wesentlich in dem molekularen Reibungswiderstand seiner Wasserhülle besteht, also um so größer ist, je mehr Wasserteile mitwandern, so wird nun eine Reihe von Erscheinungen begreiflich, die sonst unvermittelt dastehen".

„Die Temperatur wirkt auf den elektrolytischen Widerstand mit derselben Größenordnung ein, wie auf die Viskosität des Wassers, und zwar nähern sich in dieser Hinsicht die wenigst beweglichen, i. e. die durch eine dicke Wasserhülle ihrer Individualität am meisten entkleideten Ionen dem Temperaturkoeffizienten der Wasserreibung.

Weiter konvergieren die Formeln, welche die Temperaturabhängigkeit in weiteren Grenzen darstellen, nach unten verfolgt, nach ungefähr demselben Nullpunkt der Leitfähigkeit; zu nahe dem gleichen Nullpunkt für die Fluidität des Wassers führt auch die Temperaturformel der Wasserreibung".

Die Kurven, welche diese Extrapolation zeigen, sind in Fig. 19 [1]) wiedergegeben. Die Fluidität des Wassers, wie sie sich in derselben Weise wie das Leitvermögen aus der quadratischen Formel berechnet, wird durch die unterste Kurve dargestellt. Die extrapolierten Enden aller dieser Kurven gehen zwischen -35^0 und -41^0 durch Null [2]).

„Verstärkt werden diese Argumente dadurch, daß, wie ich vor 30 Jahren gezeigt habe, der elektrolytische Widerstand der Ionen, in mechanischen Einheiten gemessen, von derselben Größenordnung ist wie der mechanische Widerstand der Wassermoleküle, wenn man diesen aus der Reibungskonstante des Wassers und der aus anderen Erscheinungen abgeleiteten Größe der Moleküle berechnet.

Endlich ist ja aber auch der Gegenstand dieses Aufsatzes, nämlich die Tatsache, daß die Beweglichkeit und ihr Temperaturkoeffizient bei so mannigfaltigen Körpern, wie Alkalimetalle, Fluor, Silber, Chlor, Thallium, durch ein und dasselbe Gesetz aneinander geknüpft sind, ohne eine Vermittlung fast widersinnig. Es muß offenbar etwas dasein, was die grundverschiedene Einzelnatur dieser Ionen aus dem Zu-

---

1) Diese Figur ist der Veröffentlichung in Proc. Roy. Soc. **71**, 338, 1903 entnommen und findet sich dort auf S. 341.

2) Man vergleiche indessen: W. Hechler, Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter Salzlösungen unter 0°. Ann. d. Phys. (4) **15**, 157, 1904; ferner: R. Hosking, Electrical Conductivity and Fluidity. Phil. Mag. (6) **7**, 469, 1904.

sammenhange eliminiert hat. Dieses Dritte, allen Vorgängen Gemeinsame kann man nur im Lösungsmittel suchen, und in der Tat, durch die Annahme, daß der Ionenwiderstand nicht die direkte Äußerung einer Eigenschaft des Ions ist, sondern daß die direkte Wirkung des letzteren nur im Binden ungleicher Wasserhüllen besteht, wird der

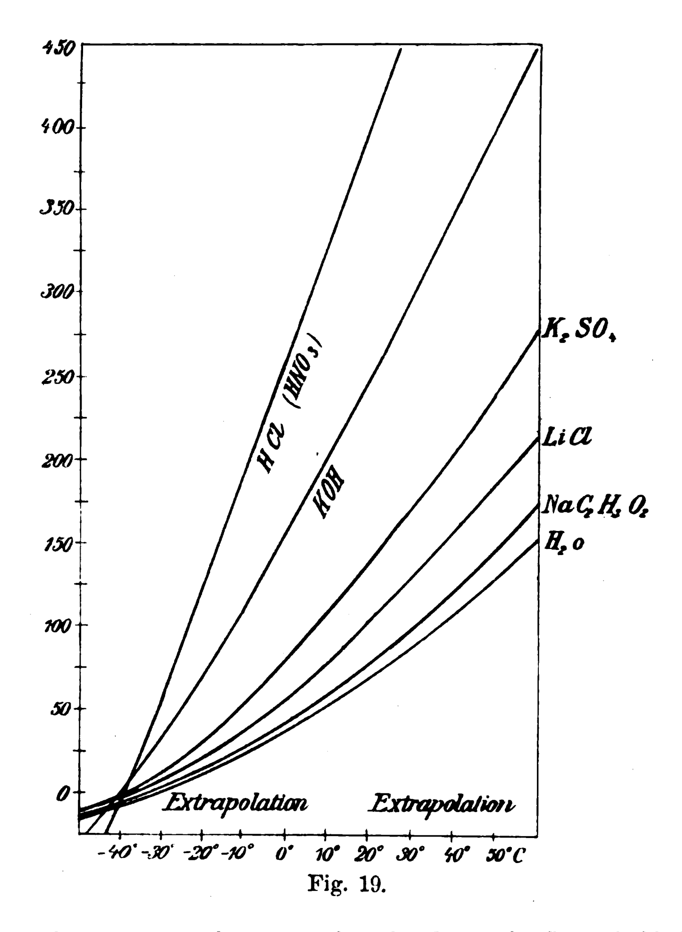


Fig. 19.

gesetzmäßige Zusammenhang zwischen der Größe der Beweglichkeit und der Größe ihres Temperaturkoeffizienten, wenn auch vorerst noch nicht ins einzelne verfolgbar, doch wenigstens durchsichtig. Man ist nicht mehr verwundert, wenn der Temperatureinfluß auf Ionen von großem Widerstand, d. h. von dicken Wasserhüllen, sich dem Einfluß auf die Reibung des Wassers selbst nähert. Daß der Temperatureinfluß auf

die beweglicheren Ionen nicht genau derselbe ist, haben wir irgendeiner Art von Mitwirkung des Ionenkernes zuzuschreiben, sei es einer direkten auf die Reibung im Lösungsmittel oder einer Wirkung, die darin besteht, daß die gebundene Wassermenge von der Temperatur abhängt".

„Ich halte die Hypothese, daß der Ionenwiderstand wesentlich durch die Menge mitgeführten Lösungsmittels bestimmt wird, jetzt schon für eine nicht zu bezweifelnde, und ich neige zu der Ansicht, daß die physikalische Chemie ernstlicher auf diese Vorstellung eingehen müßte, als sie es bis jetzt tut".

Weitere Beziehungen zwischen dem Ionenleitvermögen und der Viskosität des Mediums bei verschiedenen Temperaturen werde ich im nächsten Abschnitt behandeln.

5. Beziehung zwischen der Größe der Ionen und den physikalischen Eigenschaften wäßriger Lösungen.

Sir George Stokes[1]) hat im Jahre 1850 die Bewegung einer kleinen Kugel vom Radius r untersucht, die sich unter der Wirkung einer treibenden Kraft F mit einer Geschwindigkeit V durch ein homogenes zähes Medium von der Viskosität η bewegt. Er hat dabei folgende Formel für die Bewegung einer solchen Kugel abgeleitet:

$$V = \frac{F}{6 \pi \eta r} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Diese Gleichung ist mehrfach experimentell bestätigt worden. Unter anderen mögen hier die Versuche von H. S. Allen[2]) erwähnt werden. Allen hat gezeigt, daß die Geschwindigkeit kleiner Luftblasen, die in Wasser oder in Anilin aufsteigen, mit der nach der vorstehenden Gleichung berechneten übereinstimmt. Ferner hat v. Wogau[3]) kürzlich die Gleichung auf die Diffusion von Metallen in Quecksilber angewendet.

Im Jahre 1902 versuchte Sutherland[4]) die Stokessche Theorie auf die Bewegung der Ionen in Lösungen von Elektrolyten unter der Annahme anzuwenden, daß man diese Ionen als kleine Kugeln betrachten darf, die sich durch ein viskoses Medium bewegen. Sutherland gab aber den Versuch auf, weil die Theorie forderte, daß die Beweglichkeit eines Ions sich umgekehrt mit seinem Radius verändern

1) Stokes, Cambr. Phil. Trans. **9**, 58, 1850.
2) Allen, Phil. Mag. (5) **50**, 323, 1900.
3) v. Wogau, Ann. d. Phys. (4) **23**, 369, 1907. Vgl. indessen: Smith, Ann. d. Phys. (4) **25**, 252, 1908.
4) Sutherland, Phil. Mag. (6) **3**, 161, 1902.

müßte, eine Bedingung, die den Tatsachen zu widersprechen schien, wenn angenommen wurde, daß das Volumen des Ions dasselbe sei wie das des Atoms [1]). Diese scheinbare Unstimmigkeit verschwindet, wenn das Ion von einer Hülle aus dem Lösungsmittel umgeben ist, die sich mit ihm zusammen durch die Lösung bewegt. Auf Grund dieser Annahme hat deshalb W. R. Bousfield kürzlich das Problem wieder in Angriff genommen. Er betrachtete die Anwendung der Stokesschen Theorie auf die Bewegung eines Ions unter der Annahme, daß die Größe des Ions eine Funktion sowohl der Temperatur als auch der Konzentration des Elektrolyten sei. Die Ergebnisse seiner Betrachtungen hat er in zwei jüngst erschienenen ausführlichen Veröffentlichungen [2]) niedergelegt [3]).

Es ist keineswegs entschieden, daß man berechtigt ist, die Stokessche Gleichung auf die Bewegung eines Ions in einem Medium wie Wasser anzuwenden, das aus Teilchen zusammengesetzt ist, deren Dimensionen denen des Ions selbst vergleichbar sind. Nichtsdestoweniger hat Bousfield, von gewissen Grundannahmen ausgehend, die Stokessche Gleichung auf Ionenbeweglichkeiten angewendet. Er hat zahlreiche Gleichungen entwickelt, welche das Ionenvolumen zu verschiedenen Eigenschaften der Lösung in Beziehung setzen, und hat gefunden, daß die auf diese Weise entwickelten Gleichungen mit den Versuchsergebnissen in Einklang stehen. Er gelangt zu dem Schlusse, daß diese Übereinstimmung ein Zeichen für die Gültigkeit seiner Grundannahmen sei, von denen die Anwendbarkeit der Stokesschen Gleichung die wichtigste ist. Nach meiner persönlichen Ansicht, die ich weiter unten noch begründen werde, scheinen, wenn sie überhaupt zu Schlußfolgerungen berechtigen, diese Ergebnisse gerade gegen die Annahme zu sprechen, daß die Stokessche Gleichung auf Ionenbeweglichkeiten allgemein anwendbar sei. Ich gebe im folgenden Bousfields Standpunkt und seine Ergebnisse und Schlußfolgerungen so vollständig wieder, wie es im Rahmen dieses Berichtes irgend angängig ist. Ich führe weiter die Ergebnisse und die Theorien anderer Forscher über ver-

1) s. oben Tabelle XIV, S. 71.

2) Bousfield, Ionengrößen in Beziehung zur Leitfähigkeit von Elektrolyten. Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 257—313, 1905. — Ionic Size in Relation to the Physical Properties of Aqueous Solutions. Phil. Trans. [A] **206**, 101—159, 1906.

3) Siehe auch folgende Arbeiten: Carroll, Amer. Chem. Journ. **36**, 594, 1906; Pellat, C. R. **144**, 902, 1907; Carse and Laby, Proc. Cambr. Phil. Soc. **14**, 1, 1907.

schiedene Seiten des Gegenstandes an und füge in manchen Fällen meine eigene Auslegung hinzu.

a) Änderung der Ionengröße mit der Temperatur.

Bezeichnen wir mit l_t und l_{25^0} das Leitvermögen eines Ions (in unendlicher Verdünnung) bei t^0 bzw. 25^0, so folgt aus der Stokesschen Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \frac{l_t}{l_{25^0}} &= \frac{r_{25^0}\,\eta_{25^0}}{r_t\,\eta_t} \\ \text{oder} \qquad \frac{r_t}{r_{25^0}} &= \frac{l_{25^0}\,\eta_{25^0}}{l_t\,\eta_t} \end{aligned}\right\} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Wenn die Stokessche Theorie auf die Bewegung des Ions anwendbar ist, so stellt der Ausdruck auf der rechten Seite der zweiten Gleichung den Radius der hypothetischen Ionenkugel dar, ausgedrückt durch seinen Radius bei 25^0 als Einheit. Wir wollen der Bezeichnungsweise von Bousfield folgen und diese Größe das „Radion" (25^0) nennen. Wenn der Einfluß der Temperatur auf die Beweglichkeit eines Ions ausschließlich in der Änderung der Viskosität des Mediums zu suchen ist, müßte das Produkt $l_t\,\eta_t$ für alle Temperaturen konstant sein. Berechnen wir die Werte der Größe $l_t\,\eta_t / \eta_{25^0}$ für eine Reihe von Temperaturen, so werden wir eine Vorstellung von der Größenordnung der Faktoren erhalten, welche außer der Viskosität die Beweglichkeit eines Ions in wäßriger Lösung bestimmen. Diese Größe ist offenbar das Leitvermögen des Ions bei t^0, bezogen auf das bei 25^0, und für die Viskositätsänderung des Mediums (unter der Annahme der Proportionalität) korrigiert, so daß dieser Faktor herausfällt. Nach der Stokesschen Theorie ausgedrückt, ist diese Größe umgekehrt proportional dem „Radion" und kann daher als Maß für die Änderung des Radius dienen, welche die hypothetische Ionenkugel bei der Temperaturänderung erfährt, bezogen auf ihren Radius bei 25^0 als Einheit[1]). Diese Zahlen

1) Den Teil der ersten Arbeit von Bousfield (Zeitschr. f. physik. Chem. **58**, 257, 1905), in welchem dieser Gegenstand behandelt wird, hat der Verfasser selbst in seiner zweiten Veröffentlichung (Phil. Trans. [A] **206**, 101, 1906) zurückgezogen. Der Grund dafür war, daß die Daten, die er benutzt hatte, sich größtenteils auf Leitfähigkeitsbestimmungen an 0,001 Normallösungen bezogen und daher Änderungen des Ionisationsgrades mit der Temperatur mit enthielten. Außerdem erstreckten sie sich nur über einen kleinen Temperaturbereich (40^0). Dank den neuen ausgedehnten Untersuchungen von A. A. Noyes und seinen Mitarbeitern (siehe: A. A. Noyes, The Electric Conductivity of Aqueous Solutions. Carnegie Inst. Publ. Nr. 63,

für die verschiedenen Ionen werden auch eine Grundlage zur Vergleichung ihrer Volumina untereinander, gemäß dieser Theorie, bieten.

Die Tabelle XV enthält die Werte für diese Größe[1]) für 15 Ionen bei acht verschiedenen Temperaturen zwischen 0° und 156°. Um eine bequemere Vergleichung zu ermöglichen, sind diese Werte graphisch aufgetragen (Fig. 20). Dabei sind die Temperaturen als Abszissen und die Werte für die Größe $l_t \eta_t / \eta_{25°}$ als Ordinaten gewählt worden.

Tabelle XV.

Werte von $l_t \eta_t / \eta_{25°}$, aus denen die Abweichung von der Proportionalität zwischen Leitvermögen und Fluidität hervorgeht.

Ion	0°	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°
K	80,8	76,4	74,8	71,0	68,0	65,8	63,6	62,2
Na	51,7	51,0	50,8	50,2	49,7	49,3	48,6	48,6
NH_4	81,5	77,0	75,4	71,5	68,4	66,2	63,8	62,6
Ag	64,8	63,4	62,8	61,3	60,4	59,8	58,7	58,3
½ *Ba*	64,2	64,6	64,7	65,0	65,2	65,5	65,8	65,7
½ *Ca*	61,0	61,3	61,4	61,7	61,8	62,0	61,9	62,2
⅓ *La*	73,8	75,1	75,5	76,5	77,5	78,2	78,8	79,2
Cl	82,1	77,3	75,5	71,3	68,2	65,8	63,6	62,2
NO_3	80,8	73,0	70,8	64,4	60,1	56,9	53,7	51,7
Ac	40,7	41,0	41,0	41,2	41,2	41,3	41,2	41,3
½ SO_4	80,6	80,0	79,7	79,3	78,5	78,2	77,5	77,4
½ *Ox*	81,5	77,2	75,9	72,0	69,3	67,4	65,3	63,7
¼ $Fe(CN)_6$	120	116	115	111	108	106	—	—
H	479	370	350	280	241	205	174	152
OH	209	202	192	175	157	140	126	115

1907) besitzen wir jetzt genaue Angaben über das Äquivalentvermögen einer großen Anzahl von Elektrolyten in unendlich verdünnter Lösung bei Temperaturen zwischen 0° und 306°. Ich habe daher in diesem Abschnitt diese neueren Angaben benutzt.

1) Diese Tabelle und die zugehörige Figur hat Herr Dr. J. Johnston im hiesigen Laboratorium angefertigt. Sie sind in einer Veröffentlichung von A. A. Noyes u. J. Johnston enthalten, die demnächst erscheinen soll. (Carnegie Inst. Publ. 1909). Ich bin Herrn Professor A. A. Noyes sehr verpflichtet für die freundliche Erlaubnis, sie in diesem Berichte zu verwenden. In dieser Tabelle ist für die Überführungszahl von Kaliumchlorid bei allen Temperaturen oberhalb 50° der Wert 0,50 angenommen worden. Die Werte für die Viskosität des Wassers wurden graphisch auf Grund der Angaben von Thorpe u. Rodgers und derer von de Haas (s. Landolt u. Börnstein) interpoliert.

In der Ausdrucksweise der Stokesschen Theorie würden die in Fig. 20 wiedergegebenen Kurven besagen, daß das Ionenvolumen von *Na* und von *Ac* innerhalb dieses ganzen Temperaturbereiches nahezu konstant ist; daß das Atomvolumen von *Ca* und *Ba* langsam und das von *La* schneller mit steigender Temperatur abnimmt, und daß das Volumen der übrigen Ionen, mit Einschluß derer von *H* und *OH* (die zwar in der Tabelle aufgeführt, des Maßstabs wegen aber in die Figur nicht mit aufgenommen sind) mit steigender Temperatur wächst. Bous-

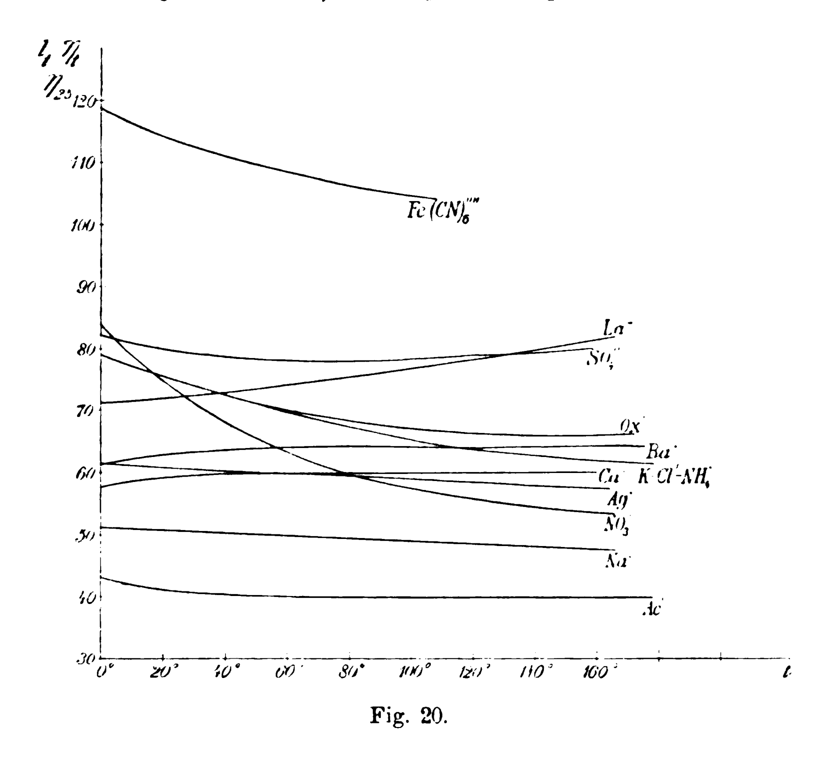


Fig. 20.

field scheint geneigt [1]), diese Unterschiede entsprechenden Veränderungen des Dissoziationsgrades zuzuschreiben. Dieser Schluß verlangt, daß der Hydratationsgrad der Mehrzahl dieser Ionen, teilweise sehr schnell, mit steigender Temperatur zunimmt, eine Folgerung, die mit den meisten Beobachtungen über das Vorzeichen der Hydratationswärme nicht im Einklang steht.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **53**, 273, 1905.

b) Änderung der Ionengröße mit der Konzentration.

Nach **Bousfield** ändert sich das Volumen eines Ions mit der Konzentration des Elektrolyten, und diese Änderung wird durch die Gleichung

$$\frac{r_\infty}{r} = 1 + f(h) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

ausgedrückt. In dieser Gleichung sind r_∞ und r die Radien der hypothetischen Ionenkugeln bei unendlicher Verdünnung bzw. bei der Verdünnung h. Der Ausdruck $f(h)$ bezeichnet irgendeine Funktion der Verdünnung h, wobei man unter dieser Größe die auf ein Mol des gelösten Körpers entfallenden Mole Wasser versteht. Kombinieren wir diese Gleichung mit der **Stokes**schen Gleichung (1), so ergibt sich offenbar ohne weiteres, daß der Ionisationsgrad γ (in Lösungen von solcher Verdünnung, daß man annehmen kann, die Dielektrizitätskonstante des Mediums sei dieselbe wie die des reinen Wassers) durch die Gleichung

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{1}{1 + f(h)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

ausgedrückt wird, in welcher F die Fluidität der Lösung, bezogen auf die des Wassers von derselben Temperatur als Einheit, ist.

Der „wahre" Wert von γ, wie er sich aus dieser Gleichung ergibt, läßt sich erst dann berechnen, wenn der Wert der Unbekannten $f(h)$ bestimmt ist. Um diese Funktion zu berechnen, nimmt der Verfasser an, daß der „wahre" Wert von γ so beschaffen sei, daß das Verdünnungsgesetz von **van't Hoff**

$$\frac{\left(\frac{\gamma}{h}\right)^3}{\left(\frac{1-\gamma}{h}\right)^2} = K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

streng gilt, wenn man diesen Wert für γ einsetzt. Unter Verwendung der **Kohlrausch**schen Werte für das Leitvermögen von KCl-Lösungen bei 18^0 kombiniert der Verfasser die Gleichungen (4) und (5) und berechnet mittels einer Reihe von Näherungsrechnungen $f(h)$ für dieses Salz. Dabei erhält er schließlich das Ergebnis:

$$f(h) = 3{,}33\, h^{-2/3}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Der Verfasser findet, daß solche Werte von γ für KCl-Lösungen bei 18^0, die aus der Gleichung

$$\gamma = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} \cdot \frac{1}{F} \cdot \frac{1}{1 + 3{,}33\, h^{-2/3}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

berechnet sind, das van't Hoffsche Verdünnungsgesetz bis auf einen maximalen Fehler von $\frac{1}{2000}$ bis zu einer Konzentration von 0,2 Mol befriedigen. Nach diesen Ergebnissen nimmt Gleichung (3) die Form

$$\frac{r_\infty}{r} = 1 + B\,h^{-2/3} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (8)$$

an, wo B eine für das betreffende Ion charakteristische Konstante ist. Der Verfasser bestimmt B für Natrium-, Kalium- und Chlorionen mit Hilfe einer Beziehung zwischen dieser Größe und der Überführungszahl, auf die wir weiter unten zurückkommen werden[1]). Auf Grund der Gleichungen, die er so erhält, berechnet er dann eine Reihe von Werten, aus denen die Änderung von r^3 mit der Konzentration hervorgeht. Diese Werte sind in Tabelle XVI zusammen mit ihrer Summe für die einzelnen Salze angegeben. Die letztgenannte Größe wird das „Ionenvolumen" des betreffenden Salzes' genannt und durch das Symbol I_v bezeichnet.

Tabelle XVI.

Salz	P	$r_k^3 \cdot 10^6$	$r_{Cl}^3 \cdot 10^6$	I_v
KCl	0	3,692	3,569	7,261
	1	3,128	2,968	6,096
	3	2,627	2,448	5,075
	6	2,163	1,981	4,144
	normal	2,029	1,852	3,881
$NaCl$	0	12,107	3,569	15,676
	1	10,848	2,876	11,724
	3	9,648	2,303	11,951
	normal	8,578	1,852	10,430

Es ist zu beachten, daß die vorstehenden Deduktionen alle auf den beiden Annahmen beruhen, daß 1. die Stokessche Gleichung auf die Bewegung des Ions anzuwenden ist, und 2. das van't Hoffsche Verdünnungsgesetz einen zutreffenden und genauen Ausdruck für die Änderung der Ionisation mit der Verdünnung darstellt. Keine von diesen beiden Annahmen erscheint sonderlich einleuchtend, wenngleich sie den Verfasser zu mehreren sehr interessanten empirischen Beziehungen geführt haben, wie wir in den folgenden Abschnitten sehen werden. Ein gewichtiger Einwand gegen die Gültigkeit dieser Voraussetzungen findet sich in den Ergebnissen, die in der vorstehenden

1) S. 90.
2) Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 273, 1905.

Tabelle verzeichnet sind. Sehen wir uns die Werte von r^3 für die einzelnen Ionen an, so bemerken wir alsbald, daß das Volumen des Ions und demgemäß die Größe der Wasserhülle, folglich auch der Hydratationsgrad in jedem einzelnen Falle schnell mit der Verdünnung wächst, wie es das Massenwirkungsgesetz verlangt. Das Massenwirkungsgesetz verlangt aber auch, daß der Hydratationsgrad in verdünnten Lösungen einen konstanten Wert erreicht, sobald die Aktivität (die aktive Masse) des Wassers konstant wird. Nun ist in einer einprozentigen Kaliumchloridlösung die Aktivität des Wassers, an seinem Dampfdruck gemessen, praktisch konstant geworden, denn sie unterscheidet sich nur noch um etwa 0,4 v. H. von ihrem Wert bei unendlicher Verdünnung. Folglich kann zwischen dieser Konzentration und unendlicher Verdünnung keine große Änderung des Hydratationsgrades mehr Platz greifen. Die vorstehende Tabelle zeigt aber innerhalb dieses Konzentrationsbereiches eine Änderung von ungefähr 20 v. H. im Volumen der Kalium- und der Chlorionen.

c) Beziehung zwischen Ionengröße und Dichtigkeit.

Bousfield vergleicht das „Lösungsvolumen“ V_s (d. h. das scheinbare Molekularvolumen des gelösten Körpers in der Lösung, wie es sich auf Grund der Annahme berechnet, daß die Dichtigkeit des Wassers in der Lösung dieselbe ist wie in reinem Zustande) mit dem „Ionenvolumen“ I_v auf Grund der Annahme[1]), daß „das Lösungsvolumen, das man aus Beobachtungen der Dichtigkeit erhält, ein Maß für den Betrag der bei der Auflösung auftretenden Kontraktion ist, und folglich ein Maß für die mit dem gelösten Stoffe eine Verbindung eingehende Wassermenge. Das Ionenvolumen bei verschiedener Verdünnung müßte der mit den Ionen verbundenen Wassermenge nahezu proportional sein, wenn das Volumen des Wassers gegenüber dem Volumen des Ionenkerns groß ist. Wenn daher unsere Theorie richtig ist, so müßten wir finden, daß das Lösungsvolumen angenähert eine lineare Funktion des Ionenvolumens der Ionenpaare in verdünnter Lösung ist“.

Eine Vergleichung dieser Größen für Lösungen von *KCl* und von *NaCl* bei Konzentrationen zwischen 0 und 6 Proz. ergibt, daß die Beziehung zwischen diesen beiden Größen linear ist. Aus dieser Beziehung leitet der Verfasser eine „rationale Dichtigkeitsformel“ ab, mit deren Hilfe er die Dichtigkeit einer Lösung als Funktion der Größe I_v ausdrückt, die er in der oben geschilderten Weise aus Leitfähigkeits-

1) Phil. Trans. [A] **206**, 126, 1906.

bestimmungen ermittelt hat. Es zeigt sich, daß die nach dieser Formel berechneten Werte für die Dichtigkeit von *NaCl*- und *KCl*-Lösungen für Konzentrationen bis zu einem Mol aufwärts mit den beobachteten Werten innerhalb der Versuchsfehlergrenzen (fünfte Dezimale) übereinstimmen.

d) Beziehung zwischen Ionengröße und Viskosität.

Ich habe bereits im ersten Teile meines Berichtes den Zusammenhang zwischen der Viskosität von Lösungen und der Hydratation vom Gesichtspunkt des Mischungsgesetzes aus besprochen. Es erübrigt nur noch, in Kürze einige von den Theorien und Hypothesen zu erwähnen, die in der Absicht aufgestellt worden sind, die Viskosität der Lösungen von Elektrolyten aus Größenänderungen der einzelnen Moleküle der Komponenten zu „erklären".

Ich habe oben[1]) des Umstandes Erwähnung getan, daß die Viskosität der verschiedenen Ionen dieselbe Anomalie aufweist wie ihre Wanderungsgeschwindigkeit. Euler[2]) hat nämlich gezeigt, daß die Beziehung zwischen der Viskositätskonstanten k eines Ions und seinem Äquivalentleitvermögen l durch die einfache Gleichung

$$(k - 0{,}68)\, l = \text{const}$$

ausgedrückt werden kann. Die Ionen NH_4, K, Rb, Cs, Tl und NO_3 in wäßriger Lösung suchen die Viskosität des Mediums zu verringern, so daß die Lösungen vieler ihrer Salze eine geringere Viskosität aufweisen als reines Wasser. Die von Nernst und Drude[3]) zur Erklärung dieses Phänomens der „negativen Viskosität" vorgeschlagene Hypothese der Elektrostriktion scheint nicht mehr zur Erklärung aller Tatsachen auszureichen, da, wie Wagner[4]) und Mühlenbein[5]) gezeigt haben, dasselbe Phänomen auch in nichtleitenden Gemischen organischer Flüssigkeiten auftritt.

Die meisten neueren Forscher auf diesem Gebiete[6]) haben zur Erklärung des Vorganges irgendeine Form einer Hydratationshypothese aufgestellt, und eine derartige Hypothese paßt sich den Tatsachen an-

---

1) S. 70.
2) Euler, Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 539, 1898.
3) Nernst u. Drude, Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 79, 1894.
4) Wagner, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 872, 1903.
5) Mühlenbein, Inaug.-Diss., Leipzig 1901.
6) Siehe hierzu: Jones, Carnegie Inst. Publ. Nr. **80**, 213, 1907; Getman, Journ. Chem. Phys. **5**, 544, 1907; Wagner, Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 872, 1903.

scheinend gut an. Blanchard[1]) drückt diese Hypothese folgendermaßen aus: „Wenn nun Ionen als Hydrate vorkommen, statt einfach als elektrisch geladene Atome oder Radikale, so müssen sie auf Kosten der polymerisierten Wassermoleküle aufgebaut sein. Es erscheint nun im höchsten Grade wahrscheinlich, daß einige der hydratisierten Ionen, $M \cdot nH_2O$, eine kleinere Masse, oder doch wenigstens eine symmetrischere Struktur haben könnten als die $(H_2O)_x$-Moleküle des reinen Wassers. In diesem Falle könnte sehr wohl ihrer Bewegung eine geringere Reibung entgegenstehen als der Bewegung der Moleküle des reinen Wassers. Es muß bemerkt werden, daß Komplexe zwischen undissoziierten Molekülen des gelösten Stoffes und Molekülen des Lösungsmittels ebensowohl gebildet werden können wie Ionensolvate[2]). — Mit abnehmender Temperatur nimmt die Polymerisation des Wassers zu. Die Bildung mindestens einiger der möglichen Polymeren ist von einer Expansion begleitet (die zwischen 4° und 0° C die normale Kontraktion übertrifft). Der Druck wird daher den Betrag der Polymerisation verringern und wird auch die Viskosität verringern, weil offenbar die Polymerisation eine verstärkte Viskosität hervorruft. Bei 32° C wird der kritische Punkt erreicht, wo die Polymerisation des Wassers so gering ist, daß sie durch Druck nicht vermindert wird. Die Bildung von Solvaten greift in geringerem Maße Platz, je höher die Temperatur ist. Bei höheren Temperaturen haben wir auch weniger Moleküle polymerisierten Wassers, deren Konzentration durch die Bildung von Hydraten vermindert werden wird. Bei 32° wird die herabmindernde Wirkung gewisser Salze auf die Viskosität, sowie die des Druckes Null".

Blanchard führt noch weiteres Beweismaterial zur Stütze dieser Hypothese an. Er findet nämlich[3]): „Zusatz von 2 bzw. 4 Mol Ammoniak zu Lösungen von Silber-, Kupfer- und Zinksalzen setzt die Viskosität sehr stark herab. Vermutlich ist der Ionisationsgrad der Metall-Ammoniaksalze ein wenig höher als der der einfachen Salze. Dadurch wird indessen die große Viskositätsabnahme kaum ihre Erklärung finden.

---

1) Blanchard, The Viscosity of Solution in Relation to the Constitution of the Dissolved Substance. Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1318, 1904.

2) Da Komplexe aus dem gelösten Körper mit Molekülen des Lösungsmittels bei anderen Lösungsmitteln als Wasser auftreten können, und da der Ausdruck „Hydrat" in diesem Falle nicht Anwendung finden kann, ohne zu Verwechselungen Anlaß zu geben, so dürfte es wünschenswert erscheinen, einen besonderen Ausdruck zu haben, durch den diese Komplexe bezeichnet werden können. Der von A. A. Noyes vorgeschlagene Ausdruck „Solvat" scheint hierfür sehr geeignet.

3) Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1330, 1904.

Wagner hat nämlich ohne Berücksichtigung der Ionisation gefunden, daß die Viskosität von Salzen im allgemeinen sehr angenähert gleich der Summe der festen Werte ist, die man jedem der Metall- und Salzatome bzw. der Radikale zuschreibt". — — — „Der einzige Weg, der also für die Erklärung der Viskositätsverminderung übrig bleibt, scheint in der Annahme einer Größenabnahme oder einer Symmetriesteigerung der Salzmoleküle zu liegen, oder genauer der positiven Ionen des Salzes (da durch Wanderungsversuche nachgewiesen ist, daß Ammoniak einen Teil dieser Ionen bildet). Wenn das positive Ion nur aus einem Metallatom besteht, das eine elektrische Ladung trägt, so kann eine Vereinigung mit Ammoniakmolekülen seine Masse nicht vermindern, und man kann sich nicht leicht vorstellen, daß sie seine Symmetrie vermehren kann. Die einzige Erklärung scheint somit die zu sein, daß die Metallionen in der Lösung hydratisiert werden; das Hydratationswasser wird durch Ammoniak ersetzt, welches mit dem Ion einen stabileren Komplex bildet, der geringere Masse, oder größere Symmetrie, oder beides besitzt. Wir werden sehen, daß diese Erklärung für die Herabsetzung der Viskosität einer Metallsalzlösung durch Ammoniakzusatz der früher in dieser Arbeit für die negative Viskosität aufgestellten ähnlich ist".

Bousfield vertritt ähnliche Anschauungen. Er bemerkt[1]), „daß es a priori wahrscheinlich erscheint, daß die durch die Einführung fremder Moleküle in Wasser verursachte Änderung der Viskosität von der Anzahl und der Größe der auf diese Weise eingeführten Moleküle abhängig ist. Nach der aufgestellten Theorie ist ein Ion ein zusammengesetztes Molekül und besteht aus dem Ionenkern samt einer Hülle von Wassermolekülen, gerade wie auch die nicht ionisierten Moleküle des gelösten Körpers. Wenn daher die Theorie richtig ist, so sollten wir erwarten, einen engen Zusammenhang zwischen der Viskosität der Lösung und der Zahl und Größe dieser Aggregate zu finden. Die Anzahl der Moleküle hängt von der Konzentration n ab, und ihre Größe von den ‚Radionen'. Das Produkt $n\ (r_1 + r_2)$ würde demnach ein Maß für den gesamten Einfluß der eingeführten Ionen auf die Viskosität in verdünnten Lösungen sein". In der folgenden Tabelle XVII sind die Konzentrationen sowie die beobachteten und die berechneten Werte der Viskosität für KCl- und für $NaCl$-Lösungen zusammengestellt. Die „berechneten" Werte für die Viskosität sind nach der Formel

$$\eta = a - bn(r_1 + r_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

1) Phil. Trans. [A] **206**, 129, 1906.

ermittelt worden. In dieser Formel sind a und b Konstanten, welche dem in Rede stehenden Salze eigentümlich sind. Es ergibt sich somit, daß die Viskosität eine lineare Funktion der Größe $n\,(r_1 + r_2)$ ist. Bousfield findet auch, daß man durch Vereinigung der beiden Viskositätsgleichungen für $NaCl$- und für KCl-Lösungen eine Gleichung erhält, welche einen genauen Ausdruck für die Viskosität verschiedener Gemische aus diesen Lösungen liefert. Auf Grund dieser Voraussetzung entwickelt der Verfasser dann weiter eine allgemeine Formel für die Viskosität. Es würde uns zu weit vom Gegenstande unserer Untersuchung abführen, wenn wir diese Erörterungen weiter verfolgen wollten. Falls der Leser sich für die weiteren Einzelheiten interessiert, so sei er auf die Originalveröffentlichung verwiesen[1]).

Tabelle XVII.

n	η beobachtet	η berechnet
0,0	0,010514	0,010514
0,1347	0,010504	0,010491
0,2712	0,010465	0,010470
0,4094	0,010445	0,010450
0,5493	0,010419	0,010430
0,8344	0,010393	0,010391
1,000	0,010374	0,010374

Bei der Besprechung der Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten der Tabelle XVII meint Bousfield: „Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten genügt für den Nachweis, daß das für die Viskosität der Lösungen hauptsächlich bestimmende Element das Produkt $n\,(r_1 + r_2)$ ist". — „Die Ergebnisse scheinen durchaus die Grundannahme über die Natur der Größen zu bestätigen, die wir als ‚Radionen' bezeichnet haben, und die wir unter Anwendung des Stokesschen Satzes und des Gesetzes von van't Hoff aus den Leitfähigkeiten abgeleitet haben".

Ist dieser Schluß berechtigt? Die Untersuchungen von Bousfield haben einige sehr wertvolle Daten über die Viskosität und die Dichtigkeit wäßriger Salzlösungen ergeben. und er hat aus seiner Grundhypothese Formeln für die Dichtigkeit, die Viskosität und das Leitvermögen einer Salzlösung und eines Gemisches aus zwei Salzlösungen

1) Phil. Trans. [A] **206**, 134—142, 1906.

abgeleitet[1]). Er hat diese Formeln an der Hand experimenteller Daten für *KCl*- und *NaCl*-Lösungen geprüft und gefunden, daß sie die tatsächlichen Verhältnisse genau wiedergeben, in einigen Fällen (nämlich, soweit es sich um die Formeln für die Dichtigkeit handelt) sogar genauer, als irgendeine bisher aufgestellte empirische Formel. Nichtsdestoweniger ist daran zu erinnern, daß die grundlegenden Hypothesen Bousfields, nämlich die Annahme der Gültigkeit der Stokesschen Gleichung für Ionenbeweglichkeiten und die Gültigkeit des van't Hoffschen Verdünnungsgesetzes in der Anwendung, die er von ihm macht, als rein willkürlich anzusehen sind, als Hypothesen, deren Wahrscheinlichkeit a priori zweifelhaft ist, und denen gewichtige Gegengründe entgegenstehen, wie aus einigen Schlüssen hervorgeht, zu denen sie den Verfasser geführt haben. Wodurch erklärt sich aber dann die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den beobachteten Ergebnissen und den nach den Formeln von Bousfield berechneten Werten?

Ich bin der Ansicht, daß die Erklärung hierfür vermutlich darin zu suchen ist, daß diese Formeln zwar scheinbar theoretische sind, in Wirklichkeit aber nur empirische Ausdrücke für den Zusammenhang zwischen der Konzentration und der in Rede stehenden Eigenschaft darstellen. Die ausgezeichnete Übereinstimmung ergibt sich nun aus der Anzahl willkürlicher Konstanten, die aus experimentell gewonnenen Daten berechnet werden müssen. Um dies zu erläutern, wollen wir die Formel für die Viskosität (Gleichung (9)) betrachten. Diese Gleichung enthält zwei experimentell zu bestimmende Konstanten: a und b. Setzen wir für r_1 und r_2 die Ausdrücke ein, aus denen sie gewonnen sind[2]), so erhalten wir:

$$\eta = a - bn\left(\frac{1}{l_1\,(1 + B_1\,h^{-2/3})} + \frac{1}{l_2\,(1 + B_2\,h^{-2/3})}\right) \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Das ist eine Gleichung, die in ziemlich verwickelter Weise die Viskosität η und die Konzentration n einer Lösung mit dem Äquivalentleitvermögen l_1 und l_2 ihrer Ionen in Beziehung setzt, und die mindestens zwei experimentell zu bestimmende Konstanten enthält. Es ist eine Gleichung, wie wir sie erhalten würden, wenn wir zwei Funktionen von der Form

$$f(n, \eta) = 0$$

und

$$f(n, l) = 0$$

1) Phil. Trans. [A] **206**, 125, 1906.
2) Phil. Trans. [A] **206**, 125, 1906.

für jedes Ion kombinieren würden, und wir dürfen daher die Übereinstimmung zwischen dieser Gleichung und den Versuchsergebnissen weder als Beweis für, noch als Beweis gegen die Grundannahmen des Verfassers ansprechen. Das Glied $Bh^{-7/3}$ in obiger Gleichung ist das einzige Glied, das überhaupt noch und dazu nur entfernte Beziehung zum Stokesschen Satz und zum van't Hoffschen Verdünnungsgesetz, wie sie der Verfasser angewandt hat, aufweisen kann; dieses Glied könnten wir ganz fortlassen, ohne dadurch den Wert der Gleichung als einer genauen empirischen Beziehung ernstlich zu gefährden.

e) Weitere Beziehungen.

Außer den Beziehungen, die wir bereits besprochen haben, findet Bousfield noch als eine der Folgerungen aus seinen Hypothesen, daß die Hittorfsche Überführungszahl eine lineare Funktion des Verhältnisses der Radionen sein muß. Er benutzt die gewöhnlichen Überführungszahlen für KCl und $NaCl$ und findet, daß diese Schlußfolgerung mit den Tatsachen in Einklang steht. Dieses Argument spricht indessen, wie nur irgendeines, gegen diese Hypothesen. Wie wir weiter unten sehen werden [1]), sind nämlich die „gewöhnlichen" Überführungszahlen, die er benutzt hat, überhaupt keine wirklichen Überführungszahlen, weil sich ihre Berechnung auf eine irrtümliche Voraussetzung gründet.

Ebensowenig kann man meiner Ansicht nach der von dem Verfasser abgeleiteten Beziehung, nach welcher „die Gefrierpunktserniedrigung eine lineare Funktion des ‚Ionenvolumens' ist", irgendwelche Bedeutung beimessen. Wegen weiterer Einzelheiten über diese Beziehung muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden [2]).

6. Die Messung der Ionenhydratation und der wahren Überführungszahlen durch Überführungsexperimente bei Gegenwart eines Nichtelektrolyten.

Wie wir gesehen haben, deuten alle mit der Leitfähigkeit wäßriger Lösungen zusammenhängenden Erscheinungen mit Nachdruck, ja in der Tat fast zwingend, auf das Vorhandensein hydratisierter Ionen hin. Indessen ist ein direkter Nachweis einer Ionenhydratation im Verein mit einer quantitativen Messung der relativen Hydratation der verschiedenen Ionen sehr wünschenswert. Es hat sich die Möglichkeit ergeben, eine solche Bestimmung mit Hilfe von Überführungsexperimenten auszu-

1) s. S. 105.
2) Phil. Trans. [A] 206, 142, 1906.

führen. Die Methode ist zuerst von Nernst angegeben worden und beruht auf folgendem Prinzip.

Wenn die Überführung des Elektrolyten von der einen Elektrode zur andern im Verlaufe eines Überführungsversuches von einer Überführung von Wasser begleitet ist, wie es der Fall sein würde, wenn die Ionen hydratisiert sind und bei ihrer Wanderung durch die Lösung Wasser mit sich führen, so ist es offenbar möglich, diese Überführung nachzuweisen, wenn man in der Lösung einen dritten Bestandteil hat, der während des Stromdurchganges stationär bleibt. Bezieht man die Änderungen im Gehalt an Wasser und an Elektrolyt auf diese Vergleichssubstanz, so kann man die von jedem der beiden Körper übergeführten Mengen bestimmen. Aus diesen kann man dann die „wahren" Überführungszahlen [1]) T berechnen und Aufschluß über die Hydratation der Ionen gewinnen.

Den ersten Versuch, dieses Prinzip anzuwenden, machten Nernst und seine Schüler [2]). Sie elektrolysierten bei ihren Versuchen Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure, welche Borsäure als Vergleichssubstanz enthielten, zwischen Platinelektroden. Die Elektrode, an welcher die Konzentration des Elektrolyten zunahm, war in einer Pipette enthalten, die in einem mit der Lösung gefüllten Becherglase stand. Die starke Säure wurde durch Titrieren mit 0,05 normaler Barytlösung mittels Methylorange bestimmt, und die Borsäure wurde nach Zusatz von Mannit in ähnlicher Weise mit Hilfe von Phenolphthalein titriert. Die Fehler, welche die analytischen Methoden mit sich bringen, belaufen sich auf 0,2 bis 0,3 v. H. und machen es daher unmöglich, irgendwelche sicheren Schlüsse aus den Ergebnissen zu ziehen, außer daß der Betrag einer Überführung von Wasser, sofern eine solche unter diesen Verhältnissen überhaupt stattfindet, nicht sehr groß ist.

Zwei Jahre später hat Lobry de Bruyn das Problem wieder auf-

---

1) Bei der üblichen Methode zur Berechnung der Überführungszahlen macht man die Annahme, daß das Lösungsmittel absolut stationär ist, d. h. daß keine Überführung von Lösungsmittel von einer Elektrode zur andern stattfindet. Wenn eine solche Überführung des Lösungsmittels auftritt, so ist die Berechnung der Überführungszahl nach der gewöhnlichen Methode nicht berechtigt und wird nicht die wahre Überführungszahl T ergeben. Nur in verdünnten Lösungen, wo die Menge des übergeführten Lösungsmittels vernachlässigt werden kann, wird die gewöhnliche oder Hittorfsche Überführungszahl T_H der wahren Überführungszahl T nahekommen.

2) Nernst, Gerrard u. Oppermann, Gött. Nachr. 56, 86, 1900.

genommen [1]). Er elektrolysierte bei seinen Versuchen eine Lösung von Silbernitrat, welche Methylalkohol als Vergleichssubstanz enthielt, zwischen Silberelektroden in dem „gewöhnlichen Überführungsapparat". Der Silbernitratgehalt wurde durch Titration und der Gehalt an Methylalkohol nach der Destillationsmethode bestimmt. Lobry de Bruyn zieht folgenden Schluß: „Man kann leicht berechnen, daß, wenn das Ion Ag (oder das Ion NO_3) beispielsweise ein Molekül des Lösungsmittels mit sich führen sollte, man bei einer Menge von 4 g Ag an der Anode oder an der Kathode eine Zunahme bzw. eine Abnahme an Wasser von 0,6 bis 0,7 g oder an Methylalkohol von $\pm$ 1,2 g finden würde. Die Analyse würde uns selbst dann zeigen, daß dies der Fall wäre, wenn die Mengen durch Diffusion abgenommen hätten . . . .; wir sind daher zu der Annahme berechtigt, daß die Ionen . . . . das Lösungsmittel nicht mit sich führen, sondern sich allein und frei bewegen".

Eine Prüfung der Versuchsergebnisse rechtfertigt diese Schlußfolgerung nicht. Infolge der Änderung des Siedepunkts der Lösung mit wechselndem Silbernitratgehalt kann die oben erwähnte Änderung in der Zusammensetzung bei der Analyse nach der Destillationsmethode leicht der Beobachtung entgangen sein. Überdies ist die Verwendung von Methylalkohol als Vergleichssubstanz, namentlich bei den hohen Konzentrationsgraden, wie sie Lobry de Bruyn benutzt hat (24 bis 64 Proz.) schwerwiegenden Einwänden ausgesetzt, wie weiter unten erörtert werden soll.

Vor kurzem haben Morgan und Kanolt [2]) die Versuche von de Bruyn wiederholt. Sie haben die analytische Methode zur Bestimmung des Alkoholgehalts der Lösungen vor und nach der Elektrolyse gegenüber der von de Bruyn angewandten Methode erheblich verbessert und haben jede erdenkliche Vorsichtsmaßregel getroffen, um das Verdampfen des Alkohols zu vermeiden. Da ihre Versuche nur als qualitative gedacht waren, so war die Form ihres Apparates nicht für quantitative Versuche eingerichtet, weil kein mittlerer Teil vorgesehen war; auch wurde die Elektrolyse so lange fortgesetzt, daß eine Vermischung der Elektrodenportionen zweifellos in gewissem Grade stattfand. Die Verfasser gingen von der Erwägung aus, daß „die günstigsten Bedingungen zum Nachweis der Vereinigung des Wassers mit den Ionen in einer Lösung anzutreffen sind, die viel weniger Wasser als Alkohol

1) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 22, 430, 1903.
2) Morgan and Kanolt, Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 572, 1906.

enthält". Demgemäß verwandten sie Lösungen mit 53 bzw. 66 Proz. Alkoholgehalt. Gegen dieses Verfahren lassen sich indessen gewichtige Einwände erheben. Es ist Grund zu der Annahme vorhanden [1]), daß in alkoholischen Lösungen eine Verbindung zwischen diesem Lösungsmittel und den Ionen ebenfalls stattfindet, und wenn das der Fall ist, so bewirkt die Verwendung hoher Alkoholkonzentrationen nur eine Komplikation des Problems. Eine wesentliche Bedingung würde nämlich die sein, daß die Konzentration der Vergleichssubstanz in der Lösung so gering ist, daß ihre aktive Masse gegenüber der des Lösungsmittels zu vernachlässigen ist. Morgan und Kanolt vermochten eine Änderung in dem Verhältnis zwischen Wasser und Alkohol nur in der Lösung mit 66 Proz. Alkohol nachzuweisen. In diesem Falle lag die Änderung, wenngleich sie klein war, vermutlich außerhalb der Versuchsfehlergrenzen und deutete darauf hin, daß Wasser von den Silberionen oder Alkohol von den Nitrationen mitgeführt wurde, zwei Möglichkeiten, die a priori gleich wahrscheinlich sind, und zwischen denen es unmöglich ist zu entscheiden.

Die Untersuchungen von Buchböck an Salzsäure.

Die Ergebnisse der drei im vorstehenden besprochenen Untersuchungen ließen die Frage noch offen. Die erste erfolgreiche Anwendung dieser Methode verdanken wir Gustav Buchböck [2]). Buchböck arbeitete mit Salzsäurelösungen und benutzte Mannit und Resorzin als Vergleichssubstanzen. Er war so imstande, nachzuweisen, daß bei der Elektrolyse dieser Lösungen Wasser von der Anode zur Kathode übergeführt wird. Er erzielte auch eine befriedigende Messung der übergeführten Menge, denn die an den beiden Elektroden erhaltenen Ergebnisse stimmten gut miteinander überein. Die mit den beiden Vergleichssubstanzen erhaltenen Ergebnisse sind innerhalb der Versuchsfehlergrenzen gleichfalls nahezu identisch.

Wegen der geringen Größe der Änderung in der Konzentration des Wassers an den Elektroden ist ein hoher Grad von Genauigkeit bei den analytischen Methoden erforderlich. Die Konzentration der Salzsäure wurde mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertsteln Proz. durch Titrieren mit karbonatfreiem Alkali aus einer Gewichtsbürette bestimmt; dabei diente Phenolphthalein als Indikator. Zur Bestimmung des Mannits wurde die Lösung zunächst mit reinem Silberkarbonat

1) s. Carrara, Ahrens' Sammlung 12, 413, 1908.
2) Buchböck, Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 563, 1906.

neutralisiert und das überschüssige Silber mittels Schwefelwasserstoffs entfernt, dann die Lösung in einem Platintiegel zur Trockne eingedampft und der Mannit direkt gewogen. (Genauigkeit 0,05 bis 0,10 Proz.)

Bei den Versuchen mit Resorzin als Vergleichssubstanz wurde die Konzentration durch zehnmalige Extraktion der Lösung mit Äther, Eindampfen der ätherischen Lösung in einem besonders dazu konstruierten Apparat, Trocknen des Rückstandes in einem Wasserstoffstrom und direkte Wägung dieses Rückstandes bestimmt. (Genauigkeit vermutlich nicht mehr als 0,1 Proz.). Um nachzuweisen, daß die Vergleichssubstanz unter der Einwirkung eines Potentialgradienten nicht wanderte, führte Buchböck eine regelrechte Überführungsmessung mit einer reinen Mannitlösung aus, die keinen Elektrolyten enthielt; dabei lagen 110 Volt $10^1/_2$ Stunden lang an den Elektroden. Nach Verlauf dieses Zeitraumes zeigten die Analysen keine Änderung in der Konzentration des Mannits in der Umgebung der Elektroden. Die Ergebnisse, zu denen Buchböck gelangt ist, werde ich in Verbindung mit denen besprechen, die ich selbst bei meinen eigenen Versuchen mit Lösungen der Alkalichloride erhalten habe.

Die Untersuchungen von Washburn an Alkalichloriden.

Meine Untersuchungen [1]) umfaßten Überführungsversuche an Lösungen von Natrium-, Kalium- und Lithiumchlorid bei Gegenwart geeigneter Nichtelektrolyte als Indikatoren. Der Erfolg dieser Methode zur Untersuchung der Ionenkonzentration hängt, sowohl vom theoretischen als vom experimentellen Standpunkte aus betrachtet, fast ausschließlich von der Natur der Vergleichssubstanz ab. Eine geeignete Vergleichssubstanz muß alle folgenden Eigenschaften besitzen.

1. Sie muß ein Nichtelektrolyt sein und muß dem Wasser gegenüber stationär bleiben, wenn ein elektrischer Strom durch eine Lösung geschickt wird, in der sie enthalten ist.

2. Sie muß eine beständige Substanz sein und darf mit den Elektroden, dem Lösungsmittel, dem Elektrolyten oder irgendwelcher im Verlaufe der Elektrolyse sich bildenden Substanz weder reagieren, noch von irgendeinem dieser Körper angegriffen werden.

3. Da der Zweck des Versuches darin besteht, Aufschluß über das Hydratationsverhältnis der Ionen in wäßriger Lösung zu erhalten, so

---

1) Washburn, The Measurement of Ionic Hydratation and True Transference Numbers by Transference Experiments in the Presence of a Nonelectrolyte. Technology Quarterly **21**, 168, 290, 1908; ferner: Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, März 1909.

liegt es auf der Hand, daß die Vergleichssubstanz in so geringer Konzentration zugegen sein muß, daß durch sie der Charakter des Lösungsmittels nicht merklich verändert wird.

4. Da die Änderungen im Verhältnis zwischen dem Wasser und der Vergleichssubstanz an den Elektroden klein sein werden, so muß die Vergleichssubstanz in verdünnter Lösung mit großer Genauigkeit bestimmt werden können.

Nun sind nahezu alle Substanzen, welche die erste Bedingung erfüllen, organische Verbindungen, und solche erfüllen im allgemeinen in Lösungen der Alkalichloride, die zwischen Platinelektroden elektrolysiert werden, die zweite Bedingung nicht. Es ergab sich daher die Notwendigkeit, besondere Elektroden zu ersinnen, die sich in derartigen Lösungen verwenden ließen, ohne im Verlauf der Elektrolyse Sauerstoff oder Wasserstoff zu entwickeln, oder Säure oder Alkali zu bilden, und zwar vorzüglich auch ohne die Einführung irgendwelcher weiterer Substanz in die Lösung, durch welche die bereits genügend schwierigen analytischen Aufgaben noch weiter kompliziert werden würden. Es ergab sich, daß sich dieses Erfordernis in durchaus befriedigender Weise erfüllen ließ, wenn man eine Silberanode und eine Silberchloridkathode von besonderer Bauart in einem eigens für diese Untersuchung konstruierten Apparate [1]) benutzte. Bei Verwendung dieser Elektroden besteht der Mechanismus der Elektrolyse beispielsweise einer Chlornatriumlösung in der Bildung von Chlorionen an der Kathode (unter Reduktion des Silberchlorids zu metallischem Silber) und ihrer Entladung an der Anode (unter Bildung von Silberchlorid); dieser Vorgang wird begleitet von der Überführung von T^K Äquivalenten Chlornatrium von der Anode zur Kathode für jedes Elektrizitätsäquivalent, wenn T^K die Überführungszahl des Kations ist. Die Bildung von Säure und Alkali wird vollständig vermieden.

Unter Verwendung solcher Elektroden führte ich Überführungsmessungen an Chlornatriumlösungen aus, die Raffinose (Konzentration 0,1 Mol), bzw. Saccharose (Konzentration 0,3 Mol) und arsenige Säure (Konzentration 0,2 Mol) als Vergleichssubstanzen enthielten, auf welche ich die Konzentrationsänderungen des Wassers wie des Chlornatriums bezog. Die Raffinose und die Saccharose wurden mit Hilfe eines genauen Polariskops von Schmidt & Haensch bestimmt; dabei wurde eine Genauigkeit von 0,05 Proz. erreicht. Die arsenige Säure wurde

1) **Washburn**, An Improved Apparatus for the Measurement of Transference Numbers in Solutions of the Halogen Acids and their Salts. Technology Quarterly **21**, 164, 1908.

durch Titrieren mit einer Normal-Jodlösung mit einer Genauigkeit von 0,005 Proz.[1]) und das Chlornatrium durch Ausfällen als Silberchlorid mit einer Genauigkeit von 0,05 Proz. bestimmt. Es ergab sich in jedem einzelnen Falle, daß die Konzentration der Vergleichssubstanz in der Nähe der Anode zunahm und in der Nähe der Kathode um einen äquivalenten Betrag abnahm, ein Zeichen dafür, daß eine Überführung von Wasser von der Anode zur Kathode während des Stromdurchganges stattfand. Um sicher festzustellen, daß bei Abwesenheit des Elektrolyten keine derartige Konzentrationsänderung auftrat, legte ich eine Spannung von 220 Volt (das ist eine zehnmal so hohe Spannung, wie ich bei den vorangegangenen Versuchen benutzt hatte) 8 Stunden lang an eine Zuckerlösung, die nur eine Spur Chlornatrium enthielt. Unter diesen Verhältnissen trat an keiner von beiden Elektroden eine Konzentrationsänderung auf. Versuche mit Chlorkaliumlösungen unter Verwendung von Raffinose bzw. Saccharose als Vergleichssubstanz wiesen gleichfalls auf einen Transport von Wasser von der Anode zur Kathode hin, jedoch in geringerem Betrage, als es bei Chlornatriumlösungen der Fall ist.

Die drei Vergleichssubstanzen: Raffinose, Saccharose und arsenige Säure ergaben für die Wassermenge, die per Elektrizitätsäquivalentmenge übergeführt wird, bei Chlornatrium übereinstimmend Werte, die zwischen 0,5 und 1,1 Mol liegen. Es zeigte sich indessen, daß Saccharose und arsenige Säure für die genauesten Messungen nicht hinreichend zuverlässig sind, weil sie unter dem Einfluß der Vorgänge an den Elektroden unter gewissen Verhältnissen eine geringe Zersetzung erfahren. Die endgültigen Ergebnisse habe ich daher unter Verwendung von Raffinose gewonnen. Die Raffinose verbindet mit einer hochgradigen Beständigkeit[2]) ein hohes spezifisches Drehungsvermögen, welches durch Änderungen in der Konzentration des Salzes nicht beeinflußt wird.

Bei der Zusammenstellung der Ergebnisse dieser Überführungsversuche wird es sich als zweckmäßig erweisen, die an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen in der Form $\frac{\Delta n_w}{\Delta n_s}$ auszudrücken,

1) Washburn, The Theory and Practice of the Jodometric Determination of Arsenious Acid. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 31, 1908.

2) Um die Stabilität der Vergleichssubstanz während des Stromdurchganges zu prüfen, wurde die Elektrolyse in einem geraden Rohre ausgeführt, und die Lösung wurde dabei nicht in getrennte Teile geteilt, sondern gründlich gemischt; dann wurde eine Probe entnommen und auf die Vergleichssubstanz hin analysiert. Eine Chlornatriumlösung, die Raffinose enthielt, ergab für die optische Drehung folgende Werte: vor der Elektrolyse 32,941° und nach der Elektrolyse 32,944°.

wo Δn_w die Zunahme in der Anzahl der Mole Wasser und Δn_s die Zunahme in der Anzahl der Mole Salz in der Umgebung der Elektrode nach der Elektrolyse ist. Ebenso wird es zweckmäßig sein, von einer Gleichung Gebrauch zu machen, die wir in den beiden Formen (A) und (B) schreiben können, nämlich:

$$T^c N_w^c - T^a N_w^a = \Delta n_w^F \quad \ldots\ldots \quad (A)$$

und

$$N_w^c = \frac{\Delta n_w^F}{T^c} + \frac{T^a}{T^c} N_w^a \quad \ldots\ldots\ldots \quad (B)$$

In diesen Gleichungen sind N_w^c und N_w^a die Anzahl der Mole Wasser, die mit einem Äquivalent des Kations bzw. des Anions verbunden sind. Das Produkt aus jeder dieser Größen und der entsprechenden Überführungszahl ist offenbar die gesamte Menge Wasser, welche jedes Ion mit sich führt, wenn ein Äquivalent Elektrizität durch die Lösung geht, und die Differenz zwischen diesen Größen stellt die Anzahl der Mole Wasser, Δn_w^F, dar, die per Faraday-Äquivalent von der Anode zur Kathode übergeführt wird. Die Form (B) drückt die Anzahl der mit dem Kation verbundenen Mole Wasser durch eine explizite Funktion der mit dem Anion verbundenen Anzahl aus. In dieser Gleichung ist die Konstante $\frac{\Delta n_w^F}{T^c}$ offenbar identisch mit der Größe $\frac{\Delta n_w}{\Delta n_s}$. Wenn wir diese allgemeinen Gleichungen in späteren Abschnitten anwenden, so werden wir die Indizes c und a stets durch die Symbole der betreffenden Elemente ersetzen.

Die Ergebnisse, die Buchböck erhalten hat, habe ich neu berechnet, so daß sie die an jeder der beiden Elektrode gewonnenen Werte für $\frac{\Delta n_w}{\Delta n_s}$ und für T^c erkennen lassen[1]). Diese Werte findet

1) Buchböck hat anscheinend nicht die gesamte Zahl der durch die Lösung gehenden Elektrizitätsäquivalente benutzt, wie sie sein Coulometer anzeigte. Die Werte für T, die er angibt, sind daher die Mittelwerte aus den beiden Werten, die man an jeder Elektrode für sich erhalten kann. Ferner gibt er nur die Änderung in der Anzahl der Gramm Wasser an jeder Elektrode an, eine Größe, die von dem Gesamtgewicht des Elektrodenteils abhängt und leichter durch irgendwelchen aus einer Vermischung mit dem mittleren Teil entspringenden Fehler beeinflußt werden kann als der Wert $\frac{\Delta n_w}{\Delta n_s}$. Ich habe deshalb die Werte für T^c und für $\frac{\Delta n_w}{\Delta n_s}$ für jede Elektrode einzeln aus seinen Originaldaten berechnet.

Ergebnisse an *HCl*.

Tabelle XVIII.

Konzentration der Vergleichssubstanz	Konzentration der *HCl*-Lösung	T_c			$\frac{\Delta n_w}{\Delta n_s}$		
		Anode	Kathode	Mittel	Anode	Kathode	Mittel
			Vergleichssubstanz: Mannit.				
0,135	1,0	0,844	0,844	0,844	0,30	0,28	0,29 ± 0,01
0,297	1,0	0,845	0,845	0,845	0,21	0,28	0,25 ∓ 0,03
0,141	1,47	0,836	0,840	0,838	0,33	0,34	0,33 ± 0,01
0,353	1,47	0,844	0,844	0,844	0,25	0,24	0,24 ± 0,02
0,353	1,47	0,843	0,844	0,844	0,22	0,26	
0,717	1,47	0,845	0,847	0,846	0,21	0,23	0,22 ± 0,01
			Vergleichssubstanz: Resorzin.				
0,214	1,1	0,840	0,842	0,841	0,29	0,39	0,34 ± 0,05
0,408	1,1	0,843	0,842	0,842	0,38	0,34	0,36 ± 0,02
1,07	1,1	0,845	0,844	0,845	0,46	0,39	0,42
1,98	1,1	0,845	0,844	0,844	0,49	0,41	0,45
0,328	3,07	0,839	0,840	0,840	0,40	0,41	0,41
0,636	3,07	0,837	0,838	0,837	0,43	0,39	0,41
1,31	3,07	0,839	0,838	0,839	0,47	0,47	0,47

man in der Tabelle XVIII. Die Konzentrationen sind in Formelgewichten auf 1000 g Wasser angegeben. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den an den beiden Elektroden gefundenen Ergebnissen ist ein Beweis für den hohen Grad von Genauigkeit, den Buchböck bei seinen Analysen zu erreichen imstande war. In der Tat läßt sich an dem experimentellen Teil der Arbeit nur zweierlei aussetzen, nämlich 1. daß es versäumt wurde, eine konstante Temperatur unter Verwendung eines Thermostaten aufrecht zu erhalten, und 2. daß nur ein mittlerer Teil analysiert wurde. Was den ersten Tadel anlangt, so hat der Verfasser nicht die Temperatur verzeichnet, bei der er seine Versuche ausgeführt hat, sondern er gibt einfach an: „Ein großer Teil der Unsicherheiten . . . mag übrigens darauf zurückzuführen sein, daß die Temperatur bei diesen Versuchen nicht berücksichtigt wurde . . ., so kann zwischen einzelnen eine Differenz von etwa 10° bestanden haben, was auf die Resultate nicht einflußlos geblieben sein dürfte".

Eine Prüfung der mit Mannit erhaltenen Ergebnisse führt zu dem Schlusse, daß der Wert für $\frac{\Delta n_w}{\Delta n_s}$ (innerhalb der Versuchsfehlergrenzen)

von der Konzentration des Mannits bis aufwärts zu 0,4 Mol und von der Konzentration der Salzsäure bis aufwärts zu 1,5 Mol unabhängig ist. Dasselbe gilt für die mit Resorzin gewonnenen Ergebnisse, doch scheint der Wert hier etwas höher zu sein. Das kann, wie der Verfasser meint, daher kommen, daß sich etwas von dem Resorzin mit den Ionen verbindet, und das mehr oder minder rasche Fortschreiten der Änderung mit der Konzentration des Resorzins bei den höheren Konzentrationen scheint diese Ansicht zu stützen. Ich erachte es indessen angesichts der in betreff der Temperatur herrschenden Unsicherheit und angesichts des Umstandes, daß die mit Resorzin erhaltenen Ergebnisse vermutlich nicht so genau sind wie die mit Mannit erhaltenen, für das beste, den Wert $\frac{\Delta n_w}{\Delta n_s} = 0{,}28 + 0{,}04$ als den wahrscheinlichsten anzunehmen. Die wahrscheinlichsten Werte für die Überführungszahlen sind aus ähnlichen Gründen $T^c = 0{,}844$ und $T^a = 0{,}156$[1]).

Die Ergebnisse an den Alkalichloriden werden aus der folgenden Tabelle XIX ersichtlich, die auch den Mittelwert für Salzsäure enthält. Die Werte für die Größe $\frac{\Delta n_w}{\Delta n_s} = \frac{\Delta n_w^F}{T^k}$ und die per Faraday-Äquivalent übergeführte Anzahl von Molen Wasser Δn_w^F in der ersten bzw. der zweiten Spalte sind die Mittelwerte aus den an dem Anodenteil und dem Kathodenteil gewonnenen Ergebnissen; dabei ist in jedem Falle die Abweichung vom Mittel aus den Ergebnissen an beiden Elektroden angegeben. Diese Tabelle enthält auch zu Vergleichszwecken

1) **Buchböck** behandelt sein Ergebnis in etwas anderer Weise. Er benutzt die Mittelwerte und extrapoliert seine Hydratationswerte für die Konzentration Null, sowohl für die Salzsäure als auch für die Vergleichssubstanz. Wenn auch, wie die Tabelle andeutet, eine einigermaßen regelmäßige Änderung der mittleren Hydratationswerte $\frac{\Delta n_w^F}{T^a}$ mit der Konzentration vorhanden zu sein scheint, so erscheint doch eine Extrapolation auf unendliche Verdünnung nicht völlig gerechtfertigt, wenn man die Verschiedenheiten zwischen den an den beiden Elektroden gefundenen Werten ansieht. Es scheint besser, einen Mittelwert aus den Daten für die verdünnteren Lösungen zu nehmen und zu schließen, daß bei mäßigen Konzentrationen von HCl (etwa bis 1,5 Mol aufwärts) und bei einer so geringen Konzentration der Vergleichssubstanz, daß sie die Aktivität des Wassers nicht wahrnehmbar verändert (etwa bis 0,3 Mol aufwärts), die erhaltenen Ergebnisse, sowohl für die Überführungszahl als für die relative Hydratation, von der Konzentration des Elektrolyten wie der Vergleichssubstanz innerhalb der Versuchsfehlergrenzen unabhängig sind.

die Werte der wahren Überführungszahl des Kations T^c, der gewöhnlichen oder Hittorfschen Überführungszahl T^c_H bei der Konzentration 1,2 Mol, und die gewöhnliche Überführungszahl T^c_∞ bei unendlicher Verdünnung. Die „gewöhnliche Überführungszahl" ist in der üblichen Weise ohne Berücksichtigung der Anwesenheit des Nichtelektrolyten oder der Überführung von Wasser während der Elektrolyse berechnet. Als Anhang habe ich für jeden Nichtelektrolyten die allgemeine Gleichung, welche die Hydratation der beiden Ionen verbindet, in der Form (B) hinzugefügt.

Tabelle XIX.

Elektrolyt. Konzentration: 1 bis 1,5 Mol	$\frac{\Delta n_w^F}{T^c}$	Δn_w^F	T^c	T^c_∞	T^c_H
HCl	0,28 ± 0,04	0,24 ± 0,04	0,844	0,83	0,82
KCl	1,3 ± 0,2	0,60 ± 0,08	0,495	0,495	0,482
NaCl	2,0 ± 0,2	0,76 ± 0,08	0,383	0,396	0,366
LiCl	4,7 ± 0,4	1,5 ± 0,1	0,304	0,330	0,278

$$N_w^{H+} = 0{,}28 \pm 0{,}04 + 0{,}185\, N_w^{Cl-} \quad (1)$$

$$N_w^{K+} = 1{,}3 \pm 0{,}2 + 1{,}02\, N_w^{Cl-} \quad (2)$$

$$N_w^{Na+} = 2 \pm 0{,}2 + 1{,}61\, N_w^{Cl-} \quad (3)$$

$$N_w^{Li+} = 4{,}7 \pm 0{,}4 + 2{,}29\, N_w^{Cl-} \quad (4)$$

Deutung der Ergebnisse.

Die Tatsachen, welche durch die eben besprochenen Untersuchungen festgestellt worden sind, lassen sich folgendermaßen ausdrücken: Die Elektrolyse einer Lösung von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorlithium oder Salzsäure, die einen Nichtelektrolyten in geringer Konzentration enthält, ist von einer Zunahme in der Konzentration des Nichtelektrolyten an der Anode und einer entsprechenden Konzentrationsabnahme an der Kathode begleitet; bei Abwesenheit des Elektrolyten tritt indessen keine Konzentrationsänderung ein. Diese Ergebnisse lassen nur zwei mögliche Deutungen zu: 1. die Vergleichssubstanz wird seitens des Elektrolyten von der Kathode zur Anode transportiert; oder 2. Wasser wird seitens des Elektrolyten von der Anode zur Kathode transportiert, während der Strom fließt.

Die erste dieser beiden Hypothesen schließt die Annahme ein, daß sich in jedem Falle ein Komplex zwischen der Vergleichssubstanz und dem Chlorion bildet. Diese Annahme allein reicht indessen nicht aus, denn sie verlangt, daß das erhaltene Ergebnis nur von der Konzentration des Chlorions abhängt und von der Natur des Kations unabhängig ist. Die Versuche mit Raffinose in Lösungen von Kalium-, Natrium- und Lithiumchlorid zeigen, daß dies keineswegs der Fall ist. Wenn die erste Hypothese die Ergebnisse erklären soll, so muß man daher notgedrungen annehmen, daß nicht nur in jedem Falle ein Komplex mit dem Chlorion gebildet wird, sondern auch, aber in geringerem Maße, ein Komplex mit dem Kation, und zwar muß der Betrag, in welchem dieser letztere Komplex gebildet wird, sich mit der Natur des Kations ändern und in der Reihenfolge *Li*, *Na*, *K* zunehmen. Das schließt weiter für den Fall des Chlornatriums die Annahme ein, daß bei Substanzen von so hochgradig verschiedenem Charakter wie Raffinose und arsenige Säure eine Komplexbildung von derselben Art und derselben Stärke stattfindet. Ebenso müssen sich im Falle der Salzsäure die beiden durchaus verschiedenen Substanzen Mannit und Resorzin praktisch in derselben Weise mit den Ionen der Salzsäure verbinden, um die Tatsachen nach der ersten Hypothese zu erklären. Aus den Versuchen von Buchböck geht überdies hervor, daß eine Zunahme von 300 Proz. in der Konzentration des Nichtelektrolyten oder eine solche von 50 Proz. in der Konzentration der Salzsäure ohne merklichen Einfluß auf die Ergebnisse ist; das könnte offenbar nicht der Fall sein, wenn die Ionen mit dem Nichtelektrolyten Komplexe bilden würden.

Um auf Grund dieser Hypothese die Konzentrationsänderungen zu erklären, die sich ergeben, wenn eine Chlorkaliumlösung, die Saccharose enthält, elektrolysiert wird, muß man notgedrungen annehmen, daß sich mehr Saccharose mit dem Chlorion verbindet als mit dem Kaliumion. Dieser Sachverhalt könnte auf zweierlei Weise zustande kommen, wie die folgenden Gleichgewichte zeigen:

$$\left.\begin{aligned} C_{12}H_{22}O_{11} + K^+ &= [K(C_{12}H_{22}O_{11})]^+ \\ C_{12}H_{22}O_{11} + Cl^- &= [Cl(C_{12}H_{22}O_{11})]^- \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} x(C_{12}H_{22}O_{11}) + K^+ &= [K(C_{12}H_{22}O_{11})_x]^+ \\ y(C_{12}H_{22}O_{11}) + Cl^- &= [Cl(C_{12}H_{22}O_{11})_y]^- \end{aligned}\right\}. \quad (2)$$

Im ersteren Falle müßten wir annehmen, daß mehr von dem Komplex Chlorion-Saccharose gebildet wird als von dem Komplex Kaliumion-Saccharose. Im zweiten Falle müßten wir annehmen, daß y größer ist als x, und zwar genügend viel größer, um immer mehr Zucker in Ver-

bindung mit dem Chlorion zu ergeben. In beiden Fällen ergibt die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes, daß eine Zunahme der Konzentration des Zuckers die beiden Gleichgewichte verschieden beeinflussen muß, und zwar wird der Chlorionkomplex schneller anwachsen als der Kaliumionkomplex. Die Beweglichkeiten der beiden Ionen werden sich daher nicht in demselben Maße ändern, und das Leitvermögen einer Chlorkaliumlösung mit veränderlichen Konzentrationen von Saccharose in der Lösung würde irgendeine andere Funktion sein als eine lineare. Die Fig. 21, die von Masson und Martin[1]) erhalten wurde, zeigt keine

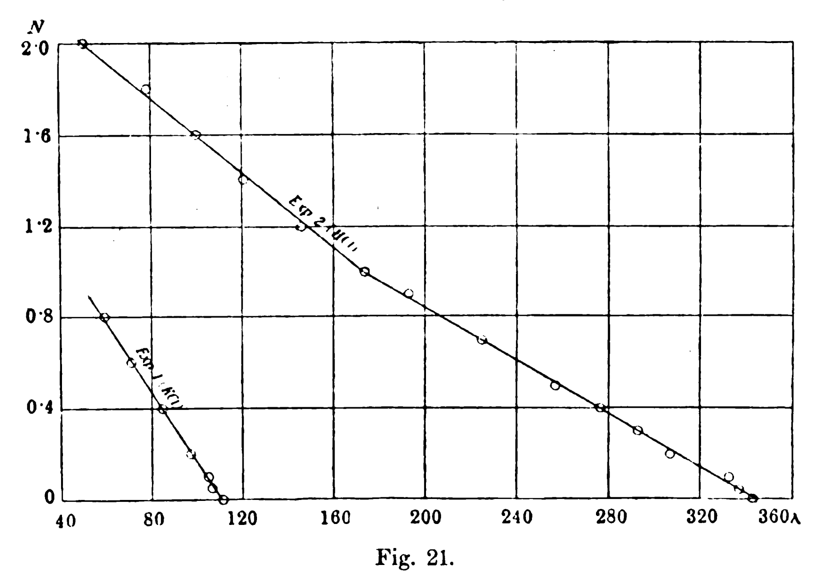


Fig. 21.

Andeutung irgendwelcher derartigen Verbindung der Saccharose mit den Ionen; vielmehr besteht die Wirkung der Saccharose einfach darin, die Viskosität des Mediums zu vermehren und beide Ionen zu verlangsamen. In dieser Figur, welche auch die Kurve für Salzsäure enthält, sind die Werte für das Äquivalentleitvermögen λ als Abszissen und die Molenkonzentrationen der Saccharose als Ordinaten aufgetragen worden.

Wir können somit die erste Hypothese, soweit irgendwelcher beträchtlicher Einfluß in Frage kommt[2]), als abgetan betrachten. Die

1) Masson and Martin, Journ. Chem. Soc. 79, 707, 1901.

2) Es ist natürlich möglich, daß die erhaltenen Zahlenwerte in gewissem Grade durch eine leichte Neigung der Vergleichssubstanz, sich mit den Ionen zu verbinden, beeinflußt werden. Eine derartige Wirkung ist in-

gewonnenen Ergebnisse müssen daher von einer Wanderung des Wassers mit dem Strome herrühren. Da nun auch die Anwesenheit des Elektrolyten notwendig ist, um das Ergebnis zu bewirken, so müssen wir einen Komplex irgendwelcher Art zwischen dem Wasser und einem oder beiden Ionen in jeder Lösung annehmen. Diese Annahme steht durchaus im Einklang mit allen Ergebnissen und dient überdies zur Erklärung einer Anzahl mit der Ionentheorie zusammenhängender Tatsachen, die andernfalls schwer zu verstehen sein würden.

Absolute Hydratation der Ionen.

Aus den in der Tabelle XIX enthaltenen Gleichungen, welche eine Beziehung zwischen der Hydratation der einzelnen Ionen jedes Salzes geben, könnten wir die absolute Hydratation berechnen, wenn wir den Wert für irgendein Ion kennen würden. In der folgenden Tabelle XX ist die Anzahl der Mole Wasser angegeben, die mit einem Äquivalent jedes Ions verbunden ist, und zwar unter Zugrundelegung verschiedener Annahmen über die mit dem Chlorion verbundene Zahl.

Tabelle XX.
Mit einem Mol jedes Ions verbundene Anzahl Mole Wasser.

Cl^-	H^+	K^+	Na^+	Li^+
0	0,28	1,3	2,0	4,7
1	0,46	2,3	3,6	7,0
2	0,65	3,3	5,2	9,3
3	0,83	4,3	6,8	11,6
4	1,02	5,4	8,4	13,9
5	1,2	6,4	10,0	16,2
6	1,4	7,4	11,6	18,5
7	1,6	8,4	13,2	20,8
8	1,8	9,5	14,9	23,1
9	2,0	10,5	16,6	25,3
10	2,1	11,5	18,0	27,6
11	2,3	12,5	19,4	30,2
12	2,5	13,5	21,3	32,2
20	5,0	21,7	34,2	50,5
	$\pm 0{,}04$	$\pm 0{,}2$	$\pm 0{,}2$	$\pm 0{,}4$

dessen, falls sie überhaupt vorhanden ist, vermutlich sehr gering. Das ist leicht einzusehen, da die aktive Masse der Vergleichssubstanz im Vergleich mit der des Wassers sehr klein ist (ungefähr 1:500).

Ein Blick auf diese Tabelle enthüllt mehrere interessante Tatsachen. Die Zahlen der ersten Reihe in der Tabelle stellen offenbar Mindestwerte dar, denn eine negative Hydratation am Chlorion würde keinen Sinn haben. Die Zahlen der letzten Reihe stellen unmögliche Werte dar, denn sie würden verlangen, daß in einer Lösung, die 1,2 Mol *LiCl* auf 1000 g Wasser enthält, nahezu 70 Mol Wasser mit den beiden Ionen verbunden sein müßten. Da eine solche Lösung im ganzen nur 55,5 Mol Wasser enthält, so ist die Annahme von 20 Mol Wasser am Chlorion unzulässig. Schon die Annahme von 12 Mol Wasser in Verbindung mit jedem Mol des Chlorions führt notgedrungen zu der Annahme, daß von einer Gesamtmenge von 55 Mol Wasser 44 Mol mit den Ionen verbunden sind, von der mit dem undissoziierten Elektrolyten verbundenen Menge gar nicht zu reden. Wir dürfen jedenfalls mit Sicherheit schließen, daß diese Reihe uns Höchstwerte liefert.

Wollen wir entscheiden, welche Reihe von Werten wir annehmen sollen, so müssen wir notwendig irgendeine andere Beziehung zwischen der Hydratation der beiden Ionen für irgendein Salz kennen. Wie ich im ersten Teile meines Berichtes[1]) auseinandergesetzt habe, könnten wir vielleicht eine ausreichende Vorstellung von der gesamten gebundenen Wassermenge erlangen, wenn wir über genaue Angaben über die Dampfdruckerniedrigung beispielsweise einer 0,5 Mol-Lösung der genannten Chloride bei 25^0 verfügten, und wenn wir erst einmal diese Wassermenge für irgendein Salz kennen würden, so würden wir die absolute Hydratation für sämtliche oben genannten Ionen berechnen können. Daten über den Dampfdruck für mehrere der oben erwähnten Chloride würden uns auch in den Stand setzen, die Voraussetzungen zu prüfen; wenn nämlich diese richtig sind, so müßten wir aus der Dampfdruckerniedrigung bei jedem der Salze dieselben Werte für die Hydratation der Ionen erhalten. Es ist natürlich möglich, die Dampfdruckerniedrigung bei 25^0 aus den Angaben über die Gefrierpunktserniedrigung zu berechnen, wenn wir die Lösungswärmen kennen. Angaben über die Gefrierpunktserniedrigung und über die Lösungswärme stehen uns allerdings zu Gebote, aber ihre Genauigkeit ist zweifelhaft, und es erschien daher nicht ratsam, die Berechnung der Gesamtmenge des gebundenen Wassers zu versuchen, solange nicht genaue Daten zu Gebote stehen. Die zurzeit verfügbaren Angaben deuten indessen darauf hin, daß wir die wahren Werte irgendwo in den ersten sechs Reihen unserer vorstehenden Tabelle zu suchen haben.

---

1) Dieses Jahrb. 5, 515, 1908.

Ionenhydratation und Überführungszahlen.

Die Anomalien in den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen der Alkalimetalle [1]) sind häufig auf Hydratation zurückgeführt worden. Daß diese Erklärung die richtige ist, geht aus den Ergebnissen dieser Untersuchung hervor. Überdies müssen wir die Werte, die man bisher für die Überführungszahlen vieler, wenn nicht aller Elektrolyte in konzentrierten Lösungen erhalten hat, als unrichtig ansehen, weil ihre Berechnung die Annahme enthält, daß das Lösungsmittel während der Elektrolyse stationär bleibt. Ein Blick auf die Tabelle XIX zeigt, welchen Fehler in der Überführungszahl die Vernachlässigung der Hydratation zur Folge hat. Wir finden, daß beim Chlorkalium die Überführungszahl, statt von 0,495 bei unendlicher Verdünnung auf 0,482 bei der Konzentration von 1,2 Mol zu sinken, wie man bisher angenommen hatte, innerhalb dieses Konzentrationsbereiches unverändert bleibt. Das stimmt vollkommen mit der Tatsache überein, daß die Beweglichkeiten der Kalium- und der Chlorionen sehr angenähert dieselben sind, und daß demzufolge eine Änderung in der Viskosität des Mediums die Geschwindigkeit der beiden Ionenarten ungefähr in gleicher Weise beeinflussen muß. Bei den anderen Ionen ist die Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration viel kleiner, als man bisher angenommen hatte. Beispielsweise erstreckt sie sich beim Chlornatrium von 0,396 bis 0,383, statt bis 0,366, und beim Chlorlithium von 0,330 bis 0,304, statt bis 0,278.

Wie wir gesehen haben, ist die gewöhnliche oder Hittorfsche Überführungszahl T_H für konzentrierte Lösungen unrichtig in solchen Fällen, wo die Ionen hydratisiert sind, weil sie nämlich unter der Annahme berechnet ist, daß das Wasser während des Stromdurchganges stationär bleibt. Es besteht indessen eine Beziehung zwischen der auf diese Weise berechneten Größe T_H, der wahren Überführungszahl T und der pro äquivalenter Elektrizitätsmenge übergeführten Anzahl Mole Wasser Δn_w^F. Die Ableitung dieser Beziehung wird durch die nachstehenden Betrachtungen leicht verständlich werden: Wir wollen ein Äquivalent Elektrizität beispielsweise durch eine Chlorkaliumlösung mit einer Silberanode und einer Silberchloridkathode hindurchgehen lassen. Die Folge wird sein, daß T^c Äquivalente KCl und Δn_w^F Äquivalente Wasser von der Anode zur Kathode befördert werden. Infolge des Wassertransports ist das Verhältnis zwischen Salz und Wasser an der Kathode nicht so groß, wie es sein würde, wenn kein Wasser

1) s. oben S. 70—71.

transportiert worden wäre. Wenn wir daher die gesamte Konzentrationsänderung einzig und allein dem Salztransport zuschreiben, so wird die Anzahl der von dem Strome transportierten Mole Salz kleiner erscheinen, als sie in Wirklichkeit ist. Sie müßte daher um den Betrag des ursprünglich mit dem übergeführten Wasser verbundenen Salzes vermehrt werden. Dieser Betrag ist offenbar gleich der Größe $\Delta n_w^F \frac{n_s}{n_w}$, wo $\frac{n_s}{n_w}$ das Verhältnis zwischen den Molen Salz und den Molen Wasser in der ursprünglichen Lösung ist. Bringen wir diese Korrektion an, so erhalten wir die Beziehung:

$$T^c - T_H^c = \Delta n_w^F \frac{n_s}{n_w}.$$

Diese Gleichung ist wichtig. Da wir nämlich für gewöhnlich die gewöhnliche Überführungszahl T_H kennen oder sie nach der Methode von Hittorf bestimmen können, so gibt uns diese Gleichung ein Mittel an die Hand, entweder die wahre Überführungszahl T oder die übergeführte Wassermenge Δn_w^F zu berechnen, vorausgesetzt, daß die andere dieser beiden Größen bekannt ist. Nach der eben beschriebenen Methode werden alle drei Größen direkt gemessen. Wir verfügen aber über andere Methoden, die den Wert von T oder von Δn_w^F allein liefern.

Lewis[1]) hat kürzlich eine Methode beschrieben, nach welcher man die Größe Δn_w^F erhalten kann. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß man das Potential einer Konzentrationszelle mißt, deren Lösungen beide mit dem Elektrolyten gesättigt sind, und zwar ist dieser Elektrolyt nur so weit löslich, wie zur Bildung einer verdünnten Lösung hinreichend ist. Die eine der Lösungen enthält übrigens außerdem eine gewisse Menge irgendeines Nichtelektrolyten, so daß der Dampfdruck des Wassers zu beiden Seiten der Zelle verschieden ist. Wenn sich der Nichtelektrolyt mit den Ionen nicht verbindet, so besteht die einzige Veränderung, die bei der Betätigung einer derartigen Zelle auftritt, in der Überführung von Wasser aus einer Lösung in die andere. Das Potential der Zelle wird daher ein direktes Maß für die bei der Überführung des Wassers geleistete Arbeit sein, und wir werden die dabei übergeführte Menge Δn_w^F aus dem Verhältnis dieser Arbeit zu der bekannten Arbeit berechnen können, die erforderlich ist, um

1) Lewis, Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 1908; Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1355, 1908.

ein Mol Wasser aus einer Lösung von gegebenem Dampfdruck in eine Lösung von anderem gegebenen Dampfdruck überzuführen.

R. C. Tolman hat nachgewiesen, daß die Zentrifugalmethode von Des Coudres[1]) unmittelbar die wahre Überführungszahl liefert. Bei dieser Methode wird eine Lösung des Elektrolyten in die Röhre eines Zentrifugalapparates eingebracht und mit großer Geschwindigkeit gedreht. Infolge der verschiedenen Kräfte, die auf die beiden Ionenarten wirken, sowie ihrer ungleichen Beweglichkeit entsteht zwischen dem inneren und dem äußeren Ende der Röhre eine elektromotorische Kraft, die man mit Hilfe geeigneter Elektroden messen kann. Aus den Prinzipien der Thermodynamik läßt sich eine Gleichung ableiten, welche diese elektromotorische Kraft mit der Umdrehungsgeschwindigkeit, den Entfernungen der inneren und der äußeren Elektrode vom Drehungsmittelpunkt, dem Partialvolumen des Elektrolyten und des Elektrodenmaterials, und der wahren Überführungszahl verbindet. Da nun alle übrigen Größen der Messung zugänglich sind, so kann man unter diesen Verhältnissen die wahre Überführungszahl berechnen. Bislang sind indessen noch keine hinlänglich genauen Daten vorhanden.

Eine andere Methode zur Ermittelung der wahren Überführungszahl ist die Methode der bewegten Grenzflächen. Diese Methode ist kürzlich von Denison und Steele[2]) so vervollkommnet worden, daß sie in bezug auf Genauigkeit der Methode von Hittorf gleichkommt. In verdünnter Lösung sind die wahre Überführungszahl und die gewöhnliche, die man nach der Methode von Hittorf erhält, identisch, wie sich zeigt, wenn man die Gleichung betrachtet, die sie zueinander in Beziehung setzt (das Verhältnis $\frac{n}{n_w}$ ist dann nämlich sehr klein). Denison und Steele fanden in der Tat, daß alle ihre Ergebnisse für verdünnte Lösungen eine befriedigende Übereinstimmung mit den nach der Methode von Hittorf gewonnenen aufwiesen. In konzentrierten Lösungen waren indessen große Abweichungen zu beobachten, welche die genannten Forscher nicht zu erklären vermochten. Sie bemerken darüber: „Wir haben die Messungen öfters wiederholt, aber immer mit demselben Resultat, und zwar 0,508 bis 0,510 für die Anionüberführungszahl von 1,0 norm. *KCl* und 0,613 bis 0,615 für 1,0 norm. *NaCl*. Die allgemein angenommenen Werte dieser Größen sind etwa 0,514 für 1,0 norm. *KCl*

1) Des Coudres, Wied. Ann. **49**, 248, 1883. Vgl. auch des gleichen Verfassers Gravitationsmethode, die auf denselben Grundlagen beruht. (Wied. Ann. **57**, 232, 1896.)

2) Denison u. Steele, Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 110, 1906.

und 0,63 für 1,0 norm. *NaCl*. Der Grund dieser Abweichung muß vorläufig dahingestellt bleiben; für unseren Zweck genügt es aber, daß schon in 0,1 norm. Lösungen der Unterschied zwischen unseren Zahlen und den durch die analytische Methode gelieferten nicht mehr besteht".

Die Erklärung für diese Verschiedenheit zwischen den von Denison und Steele erhaltenen Werten und den Werten von Hittorf liegt nunmehr auf der Hand: Die Bewegungsgeschwindigkeit der Ionengrenzfläche durch die Lösung ist ein direktes Maß für die wahre Überführungszahl[1]). Folglich müssen die nach dieser Methode gewonnenen Ergebnisse von den nach der Hittorfschen Methode erhaltenen für konzentrierte Lösungen abweichen. Es ist daher interessant, die Ergebnisse, die Denison und Steele erhalten haben, mit den Werten zu vergleichen, die ich erhalten habe. Ich habe diese Werte für das Kation in der folgenden Tabelle XXI zusammengestellt.

Tabelle XXI.

Salz	Wahre Überführungszahl		Hittorfsche Überführungszahl
	Denison u. Steele	Washburn	Washburn
KCl	0,492 [2])	0,495 [3])	0,482
NaCl	0,386 [2])	0,383 [3])	0,366

Berücksichtigt man die Verschiedenheiten in bezug auf Temperatur und Konzentration, so erscheint die Übereinstimmung befriedigend[4]). Denison und Steele erhielten auch dieselbe Überführungszahl für

1) Allerdings würde, wenn man die Bewegung der Grenzfläche, wie es bei den Versuchen von Denison u. Steele geschehen ist, mit Hilfe eines Fixpunktes außerhalb der Lösung mißt, jede Verschiebung der Lösung als Ganzes durch Volumenveränderung infolge der Vorgänge an den Elektroden die scheinbare Bewegungsgeschwindigkeit der Trennungsfläche beeinflussen. Die Verfasser behaupten jedoch, daß bei ihren Versuchen eine merkliche Volumenänderung infolge des Vorganges an den Elektroden nicht eingetreten ist.

2) Für eine Lösung von 1 Mol bei 18°.

3) Für eine Lösung von 1,25 Mol bei 25°.

4) Denison u. Steele fanden, daß die Werte, die sie für konzentrierte Lösungen erhielten, sich etwas mit der Natur des „Indikatorsalzes" änderten, daß daher die Methode experimentell weiter durchgearbeitet werden muß, ehe man zu einer endgültigen Entscheidung über die richtigen Werte für konzentrierte Lösungen wird gelangen können.

Chlorkaliumlösungen von 1 Mol und von 0,1 Mol. Das stimmt vollkommen mit meinen eigenen Ergebnissen überein.

In der Messung der wahren Überführungszahlen nach der Methode der bewegten Grenzflächen und der „gewöhnlichen" Überführungszahlen nach der Methode von Hittorf besitzen wir offenbar eine ausgezeichnete Methode zur Bestimmung der relativen Hydratationsgrade der Ionen, eine Methode, welche die Gegenwart eines dritten Bestandteiles in der Lösung nicht erforderlich macht, und welche von allen willkürlichen Annahmen frei ist. Allem Anscheine nach bieten weitere Forschungen in dieser Richtung die aussichtsreichste Angriffslinie auf das Problem der Hydratation in Lösungen von Elektrolyten.

Gruppe III.

Verschiedene Methoden.

Inhalt: 1. Die Hydratation in Lösungen vom Standpunkte der Theorien über die Konstitution anorganischer Verbindungen. 2. Hydratation und Änderung der Farbe von Lösungen. 3. Der Einfluß von Salzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung. 4. Schlußbetrachtungen.

1. Die Hydratation in Lösungen vom Standpunkte der Theorien über die Konstitution anorganischer Verbindungen.

Ein Bericht über die Hydrate in Lösung würde unvollständig sein, wenn sie nicht ein Kapitel enthielte, in dem der Gegenstand vom Standpunkte der Theorie von Werner und der Theorie von Abegg und Bodländer aus behandelt würde. Die Hydratation in wäßriger Lösung bildet indessen nur einen kleinen, wenngleich wichtigen Teil jeder dieser beiden wertvollen Theorien, so daß ich mich gezwungen sehe, bei meinem Bericht eine gewisse Vertrautheit des Lesers mit den allgemeinen Umrissen dieser beiden Theorien vorauszusetzen. Ich werde mich im folgenden, soweit es angängig ist, an den Wortlaut der genannten Verfasser halten.

Die Theorie von Werner[1]).

Im Jahre 1893 sprach Werner die Ansicht aus, daß einer elektrolytischen Dissoziation notwendig eine Verbindung mit dem Lösungs-

1) Werner, Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. V. Über den Zustand der Metallsalze in wäßriger Lösung. Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 294, 1893; Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905; Zur Theorie der Basen. Chem. Ber. 40, 4133, 1907.

mittel vorausgehen müsse. Es scheint, daß dieser hervorragende Forscher diese Ansicht nur durch Induktion aus seiner allgemeinen Theorie über die Konstitution organischer Verbindungen abgeleitet hat. Zu der Zeit, da er diese Ansicht veröffentlichte, lagen nämlich noch wenig Anzeichen dafür vor, daß Ionen hydratisiert würden; vielmehr sah man ein Ion fast allgemein einfach als ein Atom oder ein Radikal an, das eine elektrische Ladung besitzt und in der Lösung ein unabhängiges Dasein führt. Werner war somit einer der ersten, die eine Hydratationstheorie der Ionisation aufstellten[1]). Seine Anschauungen sind daher gegenwärtig von ganz besonderem Interesse.

Werner schreibt[2]): „Wir haben, wie es schon früher formuliert wurde, die wasserhaltigen Salze nicht als $MX + aq$ zu schreiben, sondern $(Maq)X$; also wasserhaltiges Chlorcalcium nicht $CaCl_2 + 6aq$, sondern $Ca(H_2O)_6Cl_2$. Negative Radikale, welche sich in direkter Bindung mit dem Metallatom befinden, sind keine Ionen; damit ein negativer Rest als Ion wirken könne, ist als erste Bedingung die Bildung des Hydrates, also Bildung der Salze wasserhaltiger Metallradikale, erforderlich."

„Nach der Anschauung, wie sie sich aus unseren Betrachtungen ergibt, ist die Existenz von Hydraten in wäßriger Lösung nicht nur im Sinne der Hydrattheorie anzunehmen, sondern diese Hydrate bilden auch die erste unumgängliche Bedingung zur elektrolytischen Dissoziation. Wir haben in wäßriger Lösung als Ionen nicht Metallatome, sondern Metallatome umgeben mit sechs an sie geketteten Wassermolekülen, mit denen sie geradezu zusammengesetzte Radikale bilden. Damit wird nun auch klar, warum das elektrolytische Leitvermögen, die Dissoziation der Salze, in so großer Abhängigkeit steht vom Lösungsmittel. Nur solche Lösungsmittel sind befähigt, elektrolytische Dissoziation zu bedingen, welche mit den Metallsalzen zu analogen Radikalen zusammentreten können, so in beschränktem Maße Alkohole, wie aus der Existenz von Verbindungen wie $Ca(C_2H_5 \cdot OH)_6Cl_2$; $Ca(C_2H_5 \cdot OH)_6(NO_3)_2$ hervorgeht.

Die nächste wichtige Frage, die sich aufwirft, ist die nach der Natur der Hydratbildung. Dieselbe wird in präziser Form durch unsere Entwicklungen beantwortet. In jedem wasserfreien Salze haben wir direkte Bindung zwischen Metall und Säurerest anzunehmen. Das Wasser besitzt nun die Eigenschaft, je nach dem Metall mit größerer

1) Vergl. Ciamician, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 405, 1890.
2) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 294, 1893.

oder geringerer Leichtigkeit sich zwischen Metallatom und Säurerest einzuschieben und so aus der direkten Bindung eine durch das Wassermolekül vermittelte indirekte Bindung zu schaffen.

Die dadurch entstehenden Radikale, bestehend aus Metall und Wasser, können aber die verschiedensten Grade der Beständigkeit zeigen. Sie können in ihrer höchsten Form $M(H_2O)_6$ beständig sein, sie können aber auch ...... in festem Zustande mit wenig Wasser auftreten. In wäßriger Lösung, wenigstens in verdünnter, werden sie wohl alle der Form $M(H_2O)_6$ entsprechen, und dies wird bedingt werden durch die Massenwirkung des Wassers.

Diese Hydrate können aber auch in manchen Fällen nur in Gegenwart von viel Wasser als solche bestehen, was z. B. in den Kaliumsalzen der Fall zu sein scheint. Dieselben kristallisieren meistens wasserfrei, leiten aber dennoch in wäßriger Lösung ausgezeichnet."

„Zum Schlusse dieser Betrachtung wiederholen wir:

Die erste Bedingung zur elektrolytischen Dissoziation eines Salzes ist die Fähigkeit seines Metallatoms, sich mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen zu einem Radikal zu verbinden, in dem wir uns die Wassermoleküle so angeordnet zu denken haben, daß eine direkte Bindung zwischen dem Metallatom und dem Säurerest nicht mehr eintreten kann."

Seine Auffassung vom Mechanismus des Ionisationsvorganges als einer Hydratationserscheinung drückt Werner folgendermaßen aus[1]):

„Denken wir uns das Metallatom als Kugel, die sechs mit demselben direkt verbundenen Komplexe in einer ersten um dasselbe beschriebenen Sphäre sich befindend, und die anderen außerhalb dieser ersten Sphäre sich befindenden Reste als in einer zweiten Sphäre liegend, so können wir für sämtliche betrachtete Verbindungen den allgemeinen Satz aufstellen: Die Valenz des durch das Metallatom und die sechs mit ihm verbundenen Komplexe der ersten Sphäre gebildeten Radikals (MA_6) ist gleich der Differenz der Valenz des Metallatoms und der Valenz der einwertigen Gruppen der ersten Sphäre, ganz unabhängig von der der in der ersten Sphäre vorhandenen Moleküle wie H_2O, NH_3 usw.

Dies wird sofort an folgenden Beispielen klar werden:

1) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 323, 1893.

$$(Co(NH_3)_6)\,3 - 0 = 3:\ (Co(NH_3)_6)X_3$$
$$(Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3})\,3 - 3 = 0:\ (Co{(NH_3)_3 \atop (NO_2)_3})$$
$$(Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\ 4 - 3 = 1:\ (Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}K$$

usw.; dieser Satz besitzt allgemeine Gültigkeit.

Es besteht also ein charakteristischer Unterschied in der Wirkungsweise von Wasser- und Ammoniakmolekülen und derjenigen einwertiger Radikale.

Die Wirkungsweise der Moleküle wie NH_3, H_2O usw. ist eine spezifisch ganz eigenartige; sie kann etwa folgendermaßen definiert werden: Diesen Molekülen kommt die Eigenschaft zu, die Wirkungsstellen der Affinitätskraft des Metallatoms aus der ersten Sphäre, in der sie im allgemeinen zur Tätigkeit gelangt, in eine vom Metallatom weiter entfernte Sphäre zu verlegen.

Um dies durch eine Vorstellung, welche aber keine Beziehung zwischen den beiden Phänomen andeuten soll, zu versinnlichen, sei diese Wirkungsweise folgendermaßen mit einem elektrischen Phänomen verglichen. Denken wir uns das Metallatom als Kugel, geladen mit positiver Elektrizität, und die Wassermoleküle als neutralen Mantel um dieselbe gehüllt, so wird sich in diesem neutralen Mantel negative Elektrizität auf der inneren Mantelfläche ansammeln, während auf der äußeren sich positive ansammeln wird. Die äußere Mantelfläche wird also nach dem außerhalb gelegenen Raume die nämlichen Mengen positiver Elektrizität zur Wirkung bringen können, wie vorher das Metallatom. War der Mantel nicht vollständig neutral, sondern z. B. schwach positiv, so wird dadurch die nach der zweiten Sphäre hin zur Wirkung kommende positive Elektrizitätsmenge um den gleichen Betrag verstärkt erscheinen.

Ganz in derselben Weise erscheint nun die Wirkungsweise der Wasser- und Ammoniakmoleküle. Sie übertragen die Affinität nach einer weiter ab vom Metallatom liegenden Sphäre, und das Ammoniak, welches anscheinend einen etwas positiven Komplex darstellt, besitzt die Eigenschaft, gleichzeitig mit dieser Übertragung den positiven Charakter der Affinitätswirkung zu verschärfen. Wir haben früher aus der Betrachtung der Metallsalze in Lösung den Schluß gezogen, die erste Bedingung zur elektrolytischen Dissoziation eines Salzes sei die Fähigkeit seines Metallatoms, sich mit einer bestimmten Anzahl von Wassermolekülen zu einem Radikal zu verbinden. Wir haben uns nun eine Vorstellung gebildet über die Rolle dieser Wassermoleküle.

Denken wir uns nun das Salz eines solchen Hydrats $M(H_2O)_6$, z. B. $M(H_2O)_6X_3$ in Wasser gelöst. Da dem Wasser schon die Fähigkeit zukam, die Wirkung der Affinitätskraft, welche im Hydrat zunächst in einer zweiten Sphäre zur Tätigkeit gelangt, auch noch auf eine weitere Entfernung zu übertragen, indem sie um den ersten neutralen Mantel einen, allerdings nur in Gegenwart von überschüssigem Wasser beständigen, zweiten neutralen Mantel bilden werden, um diesen zweiten einen dritten usw. Die Folge davon wird eine vollständige Trennung des positiven und negativen Komplexes des Salzes sein, wir gelangen auf diesem Wege zur elektrolytischen Dissoziation der Salze in wäßriger Lösung und gleichzeitig zur Vorstellung, daß diese Dissoziation durch die Eigenschaft des Wassers, als Kraftüberträger zu wirken, bedingt wird [1])."

Eine interessante Anwendung der Theorie von Werner ist die Erklärung des eigentümlichen Verhaltens der grünen und violetten Hydrate des Chromichlorids in Lösung. Diese eigenartigen Verbindungen scheinen einer Klasse von Hydraten anzugehören, von der nur wenige Beispiele bekannt sind. Das graublaue Hydrat $CrCl_3 : 6H_2O$ gibt in Wasser eine violette Lösung. In dieser Lösung sind alle drei Chloratome ionisiert, wie aus Leitfähigkeits- und aus kryoskopischen Messungen hervorgeht, sowie aus dem Umstande, daß das Chlor durch Silbernitrat vollständig ausgefällt wird. Dieses Hydrat entspricht dem Komplex mit sechs Ammoniakmolekülen $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, und seine Formel muß daher nach der Theorie von Werner als $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ geschrieben werden. Das grüne Hexahydrat liefert eine grüne wäßrige Lösung, in welcher nur eins von den Chloratomen ionisiert ist, und aus welcher demzufolge nur ein Teil des Chlors in der Kälte durch Silbernitrat ausgefällt wird. Der Theorie von Werner entsprechend wird dieser Sachverhalt durch die Formel

$$\left[Cr^{Cl^2}_{(OH_2)_4} + 2H_2O\right]Cl$$

ausgedrückt. Läßt man die grüne Lösung stehen, so verwandelt sie sich langsam in die violette. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:

$$\left[Cr^{Cl_2}_{(OH_2)_4}\right]^+ + 2H_2O = \left[Cr(H_2O)_6\right]^{+++} + 2\,Cl^- .$$

Diese Reaktion gleicht anscheinend der bei der Hydratation von Milchzucker verlaufenden, insofern als es sich dabei um eine langsame

1) Vergl. hierzu die neuere Arbeit von Werner, Chem. Ber. **40**, 4133, 1907.

Hydratation in Lösung handelt, die von einer intramolekularen Umlagerung begleitet ist[1]). Außer diesen beiden Formen sieht die Theorie noch das Vorkommen der Formen

$$\left[Cr^{Cl_3}_{(OH_2)_3} + 3H_2O\right]$$

und

$$\left[Cr^{Cl}_{(OH_2)_5} + H_2O\right]Cl_2$$

vor. Die letztgenannte dieser beiden Formen besitzt zwei ionisierbare Chloratome, die erstere keins. Die entsprechenden Verbindungen des Sulfats sind kürzlich von Colson dargestellt und untersucht worden[2]). Die Ergebnisse Colsons stehen vollkommen in Einklang mit der Theorie von Werner.

Die Theorie von Abegg und Bodländer[3]).

Ich lasse den Wortlaut Abeggs[4]) folgen:

„Man muß .... bei anorganischen Verbindungen außer von einer Affinität zwischen Atom und Atom noch von einer solchen zwischen Atom und elektrischer Ionenladung sprechen, welch letztere als Elektroaffinität bezeichnet werden möge.

Die Zersetzungsspannung eines Ions, welche die elektromotorische Kraft angibt, die zur Trennung der Ladung vom Ion aufgewandt werden muß, ist zwar kein genaues Maß für die Elektroaffinität des Ions, da sich keine isolierten Atome, sondern Molekeln abscheiden; sie gibt aber im Verein mit Betrachtungen über Löslichkeit und Dissoziationszustand von Elektrolyten, sowie die Fähigkeit zur Komplexbildung ein annäherndes Maß für die Reihenfolge der Ionen nach ihrer Elektroaffinität."

„Ich möchte nun ausführen, daß die Komplexsalzbildung mit der Elektroaffinität in nächstem Zusammenhange steht, und schicke dazu folgende Definition voraus:

Eine komplexe Verbindung ist eine solche, deren eines Ion aus einer Molekularverbindung zwischen einem einzeln

1) Vergl. dieses Jahrb. 5, 529 ff., 1908.

2) Colson, Ann. de chim. phys. 12, 433, 1908.

3) Abegg und Bodländer, Die Elektroaffinität, ein neues Prinzip der chemischen Systematik. Zeitschr. f. anorg Chem. 20, 453, 1899; Abegg Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 330, 1904; Abegg, Über Komplexsalze. Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 1, 1899.

4) Abegg, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 1, 1899.

existenzfähigen Ion („Einzelion") und einer elektrisch neutralen Molekel („Neutralteil") besteht."

„Besonders als Neutralteil geeignet ist das Wasser, und in der Tat spricht vieles dafür, daß die Ionen, namentlich von geringer Elektroaffinität, und zwar sowohl Anionen als Kationen, hydratisiert sind."

„Die Tatsache, daß die komplexen Ionen stärker als die Einzelionen sind, läßt folgende physikalische Erklärung zu:

Durch die Neutralteiladdition wird das Volum und damit die Oberfläche des Ions vergrößert, so daß die pro Valenz stets gleiche Ionenladung auf dem Komplex ein geringeres elektrisches Potential erhält als auf dem Einzelion; das höhere Potential bedingt aber eine größere Tendenz des Ions, sich zu entladen, die also durch Komplexbildung verringert wird, was mit der größeren Elektroaffinität gleichbedeutend ist."

Ein Beispiel hierfür finden wir bei den Alkaliionen, bei denen, wie wir gesehen haben[1]), der Hydratationsgrad in der Reihenfolge *K*, *Na*, *Li* zunimmt. Nach Abegg und Bodländer[2]) müßte „eine solche Verschiedenheit des Hydratationsgrades ihrerseits nach den obigen Entwicklungen mit der verschiedenen Stärke der Ionen in Zusammenhang stehen, indem das schwächste Ion das größte Additionsvermögen (= Bestreben sich zu verstärken) besitzen wird. In der Tat ist das Lithium ein schwächeres Ion als Natrium, und das Kalium stärker als beide, was sich ohne Belege im einzelnen schon aus ihrem gesamten chemischen Verhalten bestätigt".

Abegg drückt seine Ansichten über die Natur der Gleichgewichtszustände in einer Lösung eines Elektrolyten folgendermaßen aus[3]):

„Ganz allgemein stellt eine Elektrolytlösung nach unseren Anschauungen, ... einen Gleichgewichtszustand zwischen folgenden Affinitäten dar:

1. Ionen + Ionen $\rightleftarrows$ (undissoziierte Molekeln).

2. Ionen + Lösungsmittel $\rightleftarrows$ (Ionen - Lösungsmittelverbindung).

3. Undissoziierte Molekeln + Lösungsmittel $\rightleftarrows$ (deren Verbindung).

Offenbar sind schlecht dissoziierende Lösungsmittel solche, die eine geringe Affinität (2) zu Ionen haben, und vice versa. Ist nun die Ionenbildungstendenz (1) eines Salzes stark, so muß die Affinität (3)

1) S. oben. S. 101.
2) Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 491, 1899.
3) Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **39**, 359, 1904.

seines undissoziierten Teils zum Lösungsmittel ohne wesentlichen Einfluß bleiben, da er im Verhältnis zu seinen Ionen keine hohen Konzentrationen erreichen kann. Diesen Fall repräsentieren die Lösungen aller starken Elektrolyte. Ihre Löslichkeit wird also wesentlich bestimmt durch die Affinität ihrer Ionen zum Lösungsmittel, ist demgemäß groß in Wasser, gering in schwach dissoziierenden Medien."

Ich muß hier noch einiger anderer Theorien Erwähnung tun, welche die Hydratation in Lösungen als eine aus ihnen sich ergebende Folgerung in sich schließen.

So betrachtet Euler[1]) Ammoniumhydroxyd als einen amphoteren Elektrolyten und schreibt seine Formel:

$$H_3N-\!\!<\begin{matrix}H+\\OH-\end{matrix};$$

in Analogie dazu schreibt er die Formel für Wasser:

$$H_2O-\!\!<\begin{matrix}H+\\OH-\end{matrix}$$

mit einem vierwertigen Sauerstoffatom. Er führt die Analogie noch weiter und weist dem Silber-Ammoniakion und dem Silberion die Formeln

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \quad \text{und} \quad [Ag(H_2O)_2]^+$$

zu. In ähnlicher Weise gibt er den Nickel-, Kupfer- und Kobaltionen in wäßriger Lösung die Formeln:

$$[Ni(H_2O)_4]^{++}, \quad [Cu(H_2O)_4]^{++} \quad \text{und} \quad [Co(H_2O)_6]^{+++}.$$

Zur Stütze für die dem Silberion beigelegte Formel führt er folgendes Argument an: Wenn die dem Silberion zugeteilte Formel richtig ist, so bewirkt der Zusatz von Ammoniak zu einer Silbernitratlösung einfach den Ersatz zweier Wassermoleküle durch zwei Ammoniakmoleküle. Die Massen der beiden Ionen sind fast dieselben (143 und 141), und auf Grund der ähnlichen Struktur von Wasser und Ammoniak kann man vernunftgemäß annehmen, daß auch die Volumina nahezu dieselben sind. Das neue Ion müßte also nach dieser Ansicht nahezu dasselbe Äquivalentleitvermögen haben wie das ursprüngliche Silberion. Nach Euler ist nun die Leitfähigkeit

für das Silberion 51,8
und für das Ion $[Ag(NH_3)_2]^+$ 52,0.

Ebenso müßten die Viskositätskoeffizienten der beiden Lösungen nahezu dieselben sein. Euler gibt als solche an[2]):

1) Euler, Arkiv f. Kemi och Mineral. K. Svensk. Vetensk. Akad. Stockholm **1**, 203, 1904.

2) Man vergleiche indessen hiermit die Ergebnisse von Blanchard (Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1330, 1904), welche die nach derselben Über-

für eine $^1/_4$ norm.-Lösung von Silbernitrat 1,018,
für eine $^1/_4$ norm.-Lösung von $Ag(NH_3)_2NO_3$ 1,020.

Ziemlich ähnlich ist die interessante Auffassung von Hantzsch[1]) über die Natur der Ionisation in Lösungen. Hantzsch betrachtet eine Säure in Lösung als ein „Hydronium"-Salz, beispielsweise

$$HCl + H_2O = [H_2O \cdot H]Cl = (H_3O)^+ + Cl^-$$

analog der entsprechenden Reaktion, durch die ein Ammoniumsalz aus einer Säure und Ammoniak gebildet wird:

$$HCl + NH_3 = NH_3 \cdot HCl = (NH_4)^+ + Cl^-.$$

Diese letztgenannte Reaktion entspricht dem Prozeß der Ionisation eines Ammoniumsalzes in flüssigem Ammoniak, einem Lösungsmittel, in dem das Verhalten der Ammoniumsalze dem Verhalten von Säuren in wäßriger Lösung ähnelt, wie Franklin und Kraus[2]) gezeigt haben.

Ich will auch eine neuere Arbeit von Lowry[3]) erwähnen, welche die Frage nach der Natur der elektrolytischen Dissoziation im allgemeinen vom Standpunkte einer „Solvat"-Theorie behandelt.

Das Problem der hydratisierten Ionen in seiner Beziehung zur Elektronentheorie ist in kurzen Zügen von Fournier d'Albe behandelt worden[4]). Nach der Auffassung dieses Forschers spalten sich die beiden Atome, wenn Ionisation stattfindet, in der Weise, daß das negative Atom oder die negative Atomgruppe eines der Elektronen aus dem positiven Atom oder der positiven Atomgruppe an sich nimmt. „Die beiden so gebildeten Ionen wirken als Kondensationskerne, und jedes von ihnen zieht Moleküle des Lösungsmittels an sich und wird hydratisiert". Der Vorgang verläuft also ähnlich wie der in einem ionisierten Gase stattfindende.

2. Hydratation und Änderung der Farbe von Lösungen.

In Anbetracht des Umstandes, daß in jüngster Zeit ein ausgezeichneter und erschöpfender Sammelbericht aus der Feder G. Rudorfs erschienen ist, der die Lichtabsorption in Lösungen von Elektrolyten

legung gewonnenen Eulerschen Formeln für die übrigen Ionen keineswegs bestätigen.

1) Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 307, 1907.

2) Franklin and Kraus, Amer. Chem. Journ. 23, 305, 1900.

3) Lowry, „An Application to Electrolytes of the Hydrate Theory of Solutions". Trans. Farad. Soc. 2, 197, 1905.

4) Fournier d'Albe, The Application of the Electron Theory to Electrolysis. Chem. News 95, 28, 190.; Engineering 83, 87, 1907.

zum Gegenstand hat[1]), dürfte jeder Versuch, diese Erscheinung und ihren Zusammenhang mit der Hydratation in der vorliegenden Besprechung ausführlicher zu behandeln, überflüssig erscheinen. Ich verweise deshalb alle Leser, die sich für diese Seite des Gegenstandes interessieren, auf die Rudorfsche Arbeit, besonders auf S. 473—482 des ersten und 390—411 des zweiten Teiles. Da indessen diese Methode einen der befriedigendsten und bündigsten Beweise für das Vorhandensein von Hydraten in wäßrigen Lösungen in gewissen Fällen geliefert hat, so erachte ich es für wünschenswert, hier eine Beschreibung des experimentellen Verfahrens und der theoretischen Auslegung zu geben, die zu diesem Schlusse geführt haben. Dieser Nachweis ist durch die Versuche von Vaillant[2]) und von Lewis[3]) über die Färbungsänderungen erbracht worden, welche an Lösungen von Kobalt- und Kupfersalzen durch Hinzufügen eines zweiten gelösten Körpers zu der Lösung hervorgebracht werden.

Sind die Versuche von Vaillant gleich nicht weniger überzeugend als die von Lewis, so liefern sie doch keinen so direkten und einfachen Beweis für den strittigen Punkt wie diese. Wir werden deshalb hier die Versuche von Lewis betrachten.

Wiedemann[4]) führte die Veränderungen in der Färbung, die Lösungen von Kobalt- und Kupfersalzen erleiden, wenn sie verdünnt werden, auf die allmähliche Hydratation der Salze zurück. Diese Erklärung wurde später durch die von Ostwald abgelöst, nach welcher die Färbungsänderungen auf Ionisation zurückzuführen wären, und zwar nahm Ostwald an, daß die Ionen und die undissoziierten Moleküle verschiedene Farbe hätten. In neuerer Zeit haben Donnan und Bassett[5]) und Kohlschütter[6]) die Anwesenheit gefärbter komplexer Ionen, beispielsweise $CoCl_4^{--}$, in solchen Lösungen nachgewiesen, und Donnan schrieb die bei der Verdünnung auftretenden Färbungsänderungen der Bildung und Dissoziation solcher komplexer Ionen zu. Lewis hat gezeigt, daß keine dieser beiden letztgenannten Theorien für sich allein zur Erklärung der Tatsachen ausreicht, sondern daß das

---

1) G. Rudorf, Die Lichtabsorption in Elektrolyten. Dieses Jahrb. 3, 422, 1906 und 4, 380, 1907.

2) Vaillant, Ann. Chim. Phys. (7) 28, 257, 1903.

3) Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 224, 1905, sowie Bureau of Gov. Lab's. P. I. Publ. Nr. 30, 21, 1905.

4) Wiedemann, Report Brit. Assoc. 1887, S. 346.

5) Donnan and Bassett, Trans. Chem. Soc. 81, 939, 1902.

6) Kohlschütter, Chem. Ber. 37, 1168, 1904.

Wasser mit in die Reaktion eingeht, welche die Änderung der Farbe hervorbringt.

Diesen drei Erklärungsweisen entsprechend würden wir also Gleichgewichte der drei folgenden Typen in der Lösung finden[1]):

$$CuBr_2 \text{ (braun)} \rightleftarrows Cu^{++} \text{ (blau)} + 2Br^- \qquad (a)$$

$$CuBr_4^{--} \text{ (braun)} \rightleftarrows CuBr_2 \text{ (blau)} + 2Br^- \qquad (b)$$

$$CuBr_2 \text{ (braun)} + nH_2O \rightleftarrows Cu(H_2O)_n^{++} \text{ (blau)} + 2Br^-. \qquad (c)$$

Natürlich kann im letzten Falle die Farbenänderung der Hauptsache nach nicht sowohl auf einem Übergange von dem wasserfreien undissoziierten Salz zum hydratisierten Ion beruhen, als vielmehr auf einem Übergange von einem Hydrat mit weniger Wasser zu einem solchen mit mehr Wasser. Auf jeden Fall aber wird das Argument dasselbe sein, so daß wir der Einfachheit halber die vorstehende Reaktion annehmen dürfen.

Nach den Gleichungen (a) und (b) verlangt das Massenwirkungsgesetz, daß das Gleichgewicht zwischen dem braunen und dem blauen Bestandteil bei konstanter Temperatur nur von der Konzentration des Bromions abhängig ist. Nach Gleichung (c) hingegen hängt das Gleichgewicht nicht nur von diesem Faktor ab, sondern auch von der aktiven Masse des Wassers. Um zwischen diesen beiden Hypothesen zu entscheiden, stellte Lewis die folgenden Versuchsreihen an[2]):

„Dieselben Mengen Kupferbromid wurden zu 10 ccm einer dreifach normalen Lösung jedes der folgenden Bromide gegeben: KBr, NH_4Br, $NaBr$, $LiBr$. In diesen Lösungen sind die Konzentrationen des Bromidions annähernd gleich, beim KBr etwas größer, beim $LiBr$ etwas kleiner. Wenn dies der einzige Faktor wäre, der die Farbe bestimmte, so müßten wir erwarten, daß die Lösung in KBr die am meisten, die in $LiBr$ die am wenigsten braune Farbe hätte."

„Die Tatsachen sind gerade entgegengesetzt. Die NH_4Br- und $NaBr$-Lösungen haben nahezu dieselbe Farbe, die KBr-Lösung ist weniger braun, während die $LiBr$-Lösung sehr viel brauner ist. In all diesen Lösungen ist das Blau so schwach im Vergleich zum Braun, daß die relative Bräunung der Lösungen mit Hilfe eines Kolorimeters festgestellt werden kann. Flüssigkeitssäulen von $LiBr$-, $NaBr$- und KBr-Lösungen, die resp. 14, 18,5 und 20 mm hoch waren, erschienen gleich braun."

„Diese Versuche wurden mehreremal wiederholt, wobei jedesmal

1) Siehe Lewis, Zeitschr f. physik. Chem. **56**, 223, 1906.
2) Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 228, 1905.

eine andere Menge Kupferbromid angewandt wurde. Die Ergebnisse waren gleich. Bei Änderung der Konzentration von Kupferbromid in irgendeiner Lösung ändert sich nur die Farbendichte, aber nicht der Farbencharakter. Es ist klar, daß die Farbe von etwas anderem neben der Konzentration des Bromidions beeinflußt wird."

„Ähnliche Versuche wurden mit Kupferchlorid und Lösungen der fünf Chloride: KCl, NH_4Cl, $NaCl$, $LiCl$, HCl angestellt. Hier sind die Farben nicht so ausgesprochen als im vorhergehenden Falle. Alle Lösungen sind grün. Bei den ersten drei konnte kein Unterschied entdeckt werden; aber die $LiCl$-Lösung war entschieden grüner, und die HCl-Lösung noch grüner."

Als die Chloride der Erdalkalimetalle verwandt wurden, ergab sich ein noch viel größerer Einfluß auf die Färbung, und zwar war die Reihenfolge $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $BeCl_2$.

„Alle diese Versuche wurden mit Kobaltchlorid an Stelle von Kupferchlorid wiederholt. Die Farbenunterschiede sind hier weniger ausgeprägt. Die Lösungen der Chloride der ersten Gruppe hatten praktisch alle dieselbe rote Farbe mit dem blauen Ton. Aber in der zweiten Gruppe waren die Lösungen entschieden purpurfarben und ordneten sich in dieselbe Reihe wie oben, das heißt $BeCl_2$ ergab die Lösung mit dem meisten Blau darin."

Hinsichtlich ihrer relativen Wirkung auf die Änderung der Farben ordnen sich also diese verschiedenen Salze in dieselbe Reihenfolge, die, wie wir im ersten Teile[1]) gesehen haben, auch ihre Wirkungen auf die Aktivität (die aktive Masse) des Wassers einnehmen. Da demnach Änderungen der Farbe hervorgebracht werden, wenn die Aktivität des Wassers allein verändert wird, so müssen wir schließen, daß das Wasser in die Reaktion eingeht, welche die Farbenänderung verursacht. Dieser Umstand im Verein mit den oben erwähnten Versuchen von Donnan und Bassett macht es wahrscheinlich, daß in Lösungen von Kobalt- und von Kupfersalzen Gleichgewichte von folgendem Typus bestehen:

$$CoCl_2(H_2O)\ (\text{rot}) + mCl^- \rightleftarrows [CoCl_2(Cl)_m(H_2O)_p]^{m-}\ (\text{blau}) + (n-p)\,H_2O.$$

Kohlschütter[2]) drückt in Übereinstimmung mit der Theorie von Werner die Reaktion, welche die Farbenänderung in Lösungen von Kupferchlorid hervorbringt, folgendermaßen aus:

1) Dieses Jahrb. 5, 499, 1908.
2) Chem. Ber. 37, 1168, 1904.

$$\left[Cu\begin{matrix}Cl\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]^{+} + H_2O \rightleftarrows \left[Cu(H_2O)_4\right]^{++} + Cl^{-}.$$

Diese Formeln beruhen auf der Analogie mit den entsprechenden Ammoniakkomplexen, deren Existenz erwiesen worden ist, unter Annahme einer Vierwertigkeit des Kupfers.

3. Der Einfluß von Salzen auf die Reaktionsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat R. J. Caldwell[1]) nachgewiesen, daß die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker bei Einwirkung von Säuren in wäßriger Lösung bei einer gegebenen Stärke der Säure der Konzentration des Zuckers mit größerer Annäherung proportional ist, wenn diese Konzentration in Molen auf je 1000 g Wasser ausgedrückt wird anstatt in Molen auf ein Liter der Lösung. Caldwell hat deshalb die Bezeichnung der Konzentration durch Gewichtsnormale angewandt. Er hat nun die Wirkung der Anwesenheit verschiedener Chloride auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch Salzsäure untersucht und hat dabei in allen Fällen eine ausgesprochene Beschleunigung der Inversion gefunden. Um diese Erscheinung zu erklären, nimmt Caldwell an, daß das Salz in der Lösung hydratisiert wird, daß es dabei einem Teil des Wassers seine Fähigkeit, als Lösungsmittel zu wirken, entzieht und somit eine „konzentrierende Wirkung" auf den Zucker ausübt; daraus würde sich dann die Beschleunigung der Inversion ergeben. Will man die „durchschnittliche Hydratation" für das in Frage stehende Salz bestimmen, so braucht man, wie er angibt, nur experimentell zu ermitteln, wieviel Wasser man der salzhaltigen Lösung zusetzen muß, um die Geschwindigkeit wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurückzubringen. Der Verfasser führt diese Bestimmung für eine Anzahl von Chloriden aus und erhält dabei die in Spalte II der Tabelle XXII aufgeführten Werte.

R. Wymper[2]) hat kürzlich eine ähnliche Untersuchung über die Einwirkung von Nitraten auf die Geschwindigkeit der Inversion von Rohrzuckerlösungen durch Salpetersäure ausgeführt. Seine Ergebnisse werden gleichfalls aus Spalte II der Tabelle XXII ersichtlich. Bei beiden eben erwähnten Untersuchungen betrug die Konzentration des Salzes ungefähr 1 Mol auf 1000 Gramm Wasser. Die genannten Forscher haben auch den Einfluß gewisser Nichtelektrolyte untersucht. Es zeigte

1) Caldwell, Proc. Roy. Soc. London 78, 290; 1906.
2) R. Wymper, Proc. Roy. Soc. London 79, 576, 1907.

Tabelle XXII.

Zugesetztes Salz	„Durchschnittliche Hydratation" des Salzes	
	I Methylazetat	II Zucker
KCl	$8\,H_2O$	$10\,H_2O$
NH_4Cl	$5\,H_2O$	$10\,H_2O$
$NaCl$	$10\,H_2O$	$13\,H_2O$
$BaCl_2$	$18\,H_2O$	$19\,H_2O$
$CaCl_2$	$20\,H_2O$	$22\,H_2O$
CH_3COOH		$1\,H_2O$
$AgNO_3$		$5\,H_2O$
NH_4NO_3	$-2\,H_2O$	$7\,H_2O$
KNO_3	$1\,H_2O$	$8\,H_2O$
$NaNO_3$	$3\,H_2O$	$11\,H_2O$
$LiNO_3$		$13\,H_2O$
$Sr(NO_3)_2$	$5\,H_2O$	$18\,H_2O$
$Ca(NO_3)_2$	$7\,H_2O$	

sich, daß Glyzerin, und in stärkerem Maße Äthylalkohol, eine ausgesprochene Verzögerung der Inversion herbeiführte, während sich Milchzucker als praktisch wirkungslos erwies.

H. E. Armstrong und J. A. Watson dehnten diese Untersuchungen noch weiter aus[1]). Sie untersuchten in ähnlicher Weise die Wirkung von Salzen auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse von Methylazetat durch Salzsäure und Salpetersäure. Dabei fanden sie in den meisten Fällen eine Beschleunigung bei Anwesenheit des Salzes und führten diese Beschleunigung auf die Hydratation des Salzes zurück. Die Werte, welche sie für die „durchschnittliche Hydratation" der verschiedenen von ihnen untersuchten Salze erhalten haben, sind in Spalte I der Tabelle XXII aufgeführt. Sie untersuchten auch den Einfluß, den die anfängliche Anwesenheit der Produkte der Hydrolyse, Methylalkohol und Essigsäure, ausüben, und fanden, daß ersterer praktisch ohne Einfluß war, während letztere deutlich eine beschleunigende Wirkung zeigte.

Derselben Klasse gehört die unlängst erschienene Arbeit von E. H. Rennie, A. J. Higgin und W. T. Cooke[2]) an. Diese Forscher

1) H. E. Armstrong and J. A. Watson, Proc. Roy. Soc. London **79**, 586, 1907.

2) E. H. Rennie, A. J. Higgin and W. T. Cooke, Journ. Chem. Soc. **93**, 1162, 1908.

untersuchten die Wirkung der Gegenwart verschiedener Nitrate auf die Lösungsgeschwindigkeit des Kupfers in Salpetersäure. Dabei ergab sich, daß von den untersuchten Nitraten Natriumnitrat und in noch höherem Maße Lithiumnitrat einen ausgesprochenen beschleunigenden Einfluß auf die Lösungsgeschwindigkeit ausübten. Kaliumnitrat war ohne Wirkung, während Cäsiumnitrat und Rubidiumnitrat die Lösungsgeschwindigkeit verzögerten. Beginnen wir demnach mit dem Nitrat, das die größte Beschleunigung bewirkt, so ordnen sich diese Salze in nachstehender Reihenfolge: *Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*. Die Reihenfolge ist hier dieselbe, die auch Wymper für die Wirkung dieser Salze auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers ermittelt hat, und die Verfasser führen sie auf dieselbe Ursache zurück, nämlich auf die „konzentrierende Wirkung“, welche die Salze infolge ihrer Hydratation ausüben. Die Verfasser schließen hieraus, daß „diese Ergebnisse einen weiteren Beweis dafür erbringen, daß der Lösungsvorgang von einer Vereinigung des gelösten Körpers mit dem Lösungsmittel begleitet wird“.

Es liegt mir durchaus fern, die Bedeutung der soeben erwähnten Untersuchungen oder den Wert der dabei erhaltenen Ergebnisse irgendwie in Frage zu stellen[1]), indessen erscheint es mir kaum möglich, der Auslegung zuzustimmen, welche die genannten Forscher ihren Ergebnissen gegeben haben. Man hat allerdings mehrere Theorien aufgestellt, um die sogenannte „Neutralsalzwirkung“ zu erklären, doch ist diese Frage trotzdem noch völlig ungeklärt, und es ist dringend zu wünschen, daß weitere genaue Angaben über diesen Gegenstand gesammelt werden. Es ist aber kaum wahrscheinlich, daß wir hieraus jemals zuverlässige Aufschlüsse über die Komplexität oder auch nur über das Vorkommen von Hydraten in wäßriger Lösung werden erhalten können. Bereits im ersten Teile meines Berichtes[2]) habe ich die Schwierigkeiten erwähnt und erörtert, die auftreten, wenn man ein Gleichgewicht (und sei es selbst in einem homogenen binären System) benutzen will, um mit seiner Hilfe die Hydratation in Lösungen zu erforschen. Bei der Methode, von der soeben die Rede gewesen ist, schlagen aber die Verfasser vor, die Reaktionsgeschwindigkeit, und noch dazu in einem System aus drei Komponenten (im letzt-

1) Man vergleiche indessen hierzu: Senter, Trans. Farad. Soc. **3**, 163, 1907. Senter findet auf Grund seiner eigenen Versuche, sowie auf Grund der Untersuchungen von Arrhenius, Spohr, Kay u. a., daß „die beschleunigende Wirkung neutraler Salze praktisch von der Natur dieser Salze unabhängig ist“.

2) Dieses Jahrb. **5**, 493, 1908.

genannten Beispiel sogar in einem heterogenen System) als Grundlage nicht nur für die Untersuchung der relativen Hydratation in Lösungen, sondern sogar für die Berechnung der Komplexität solcher Hydrate zu verwenden.

4. Schlußbetrachtungen.

Es erscheint mir wünschenswert, am Schlusse dieser Übersicht einige wichtigere Hauptpunkte nochmals hervorzuheben. Wenn wir die verschiedenen Methoden durchgehen, die man zur Lösung dieses Problems benutzt hat, so finden wir drei Methoden, die sich von den übrigen dadurch unterscheiden, daß sie frei sind von willkürlichen Annahmen. Die Ergebnisse dieser Methoden können wir daher als endgültigen Beweis für das Vorhandensein von Hydraten in wäßrigen Lösungen ansehen.

1. Eine dieser Methoden ist die Löslichkeitsmethode. Das Vorkommen eines festen Hydrats im Gleichgewicht mit seiner Lösung ist ein bündiger Beweis dafür, daß dieselbe Verbindung in der Lösung vorhanden ist. Wir haben überdies gesehen, daß die Gestalt der Löslichkeits- oder der Schmelzpunktskurve ein sicheres Anzeichen für die Stabilität der Verbindung in der flüssigen Phase ist. Diese Methode ist in jedem Einzelfalle auf ein bestimmtes Hydrat beschränkt, und soweit wie irgendwelche quantitative Schlußfolgerungen in Frage kommen, ist sie notgedrungen auf gesättigte und sehr konzentrierte Lösungen beschränkt. Gegenwärtig scheint sie einer weiteren Entwicklung nach der quantitativen Seite hin nicht fähig zu sein, ausgenommen vielleicht in gewissen Fällen, in denen der gelöste Körper eine „Maximalgeschwindigkeit der Auflösung“ aufweist.

2. Gewisse Kupfer- und Kobaltsalze in wäßriger Lösung erfahren eine Veränderung ihrer Färbung, wenn man die Lösung verdünnt. Wir haben gesehen, daß das Wasser in die Reaktionen, die diese Farbenänderungen zuwege bringen, mit eingeht. Folglich wird der gelöste Körper in der Lösung hydratisiert. Diese Methode ist notwendig auf einige wenige Fälle beschränkt und hat keinerlei quantitative Ergebnisse geliefert.

3. Die dritte Methode beschäftigt sich mit der Hydratation der Ionen in wäßriger Lösung und beruht auf Messungen von Überführungszahlen. Diese Methode ist jeder der beiden vorgenannten darin überlegen, daß sie auf eine große Anzahl von Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen anwendbar ist, und daß sie quantitative Ergebnisse für den relativen Hydratationsgrad der

Ionen liefert. Wird die Methode in der oben angegebenen Weise durchgeführt[1]) (das heißt in der Weise, daß man die Hittorfschen Überführungszahlen mit den nach der Methode der bewegten Grenzflächen gewonnenen vereinigt), so bietet sie ein aussichtsreiches Feld für weitere Forschungen.

Außer diesen drei Methoden gibt es, wie wir gesehen haben, noch eine große Menge anderer, deren Ergebnisse im einzelnen aber deshalb nicht als überzeugend angesehen werden dürfen, weil die Methoden gewisse Voraussetzungen enthalten. In ihrer Gesamtheit jedoch, und in Verbindung mit den drei vorstehend genannten Methoden bilden sie ein wertvolles Beweismaterial für das Vorkommen und die Natur von Komplexen zwischen gelöstem Körper und Lösungsmittel in Lösung. Unter diesen Methoden verspricht die auf der Dampfdruckerniedrigung beruhende für weitere Forschungen den meisten Erfolg. Das bislang vorliegende Material läßt darauf schließen[2]), daß das Gesetz für den Dampfdruck,

$$\Delta p = P_0 N',$$

für wäßrige Lösungen von „normaler“ Konzentration bis hinauf zu verhältnismäßig hohen Konzentrationen des gelösten Stoffes gültig ist. Sollte dieser Schluß durch weitere Forschungen bestätigt werden, so dürfen wir hoffen, recht zuverlässige quantitative Werte für die gesamte Hydratation von Nichtelektrolyten (und vielleicht auch von Elektrolyten) in Lösung zu gewinnen. Die Methode ist hinreichend aussichtsvoll, um das Sammeln genauer Werte für den Dampfdruck bei Lösungen mittlerer Konzentrationen im höchsten Grade wünschenswert erscheinen zu lassen.

Ich kann meinen Bericht nicht schließen, ohne den Herren Professoren A. A. Noyes und G. N. Lewis vom hiesigen Laboratorium, die mich durch ihr wertvolles Urteil unterstützt haben, meinen besten Dank auszusprechen. Ich bin weiter mehreren anderen Forschern zu großem Dank dafür verpflichtet, daß sie mir die Ergebnisse ihrer Untersuchungen bereits vor deren Veröffentlichung zur Verfügung gestellt haben.

1) Siehe oben S. 109.
2) Dieses Jahrb. **5**, 513 ff., 1908.

Research Laboratory of Physical Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Boston, Mass., 29. August 1908.

(Aus dem Englischen übesetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 17. Dezember 1908.)

Anhang: Berichtigungen der Übersetzung des I. Teils.

Seite 494 fehlen unten bei den Namen Getman[5]), Vaillant[6]), Bousfield[7]) die Zitate:

5) Journ. Chim. phys. **5**, 344, 1907.
6) Compt. rend. **138**, 1212, 1904.
7) Ztschr. f. physik. Chem. **53**, 257, 1905.

„ 500 Zeile 16 von oben: „T_0“ statt T.
„ 500 „ 1 von unten: „homogene“ statt gleichartige.
„ 506 „ 11 von oben: „Δt“ statt ΔT.
„ 507 „ 19 von oben fehlt hinter Mol „pro Liter“.
„ 507 „ 3 von unten: „Ewan“ statt Evan.
„ 507 „ 2 von unten fehlt zu Anfang der Zeile „Fig. 2:“
„ 509 „ 1 von oben fehlt zu Anfang der Zeile „Fig. 3:“
„ 509 „ 3 von oben fehlt zu Anfang der Zeile „Fig. 4:“
„ 511 „ 1 von oben fehlt zu Anfang der Zeile „Fig. 5:“
„ 511 „ 14 von oben fehlt zu Anfang der Zeile „Fig. 6:“
„ 513 „ 11 von oben fehlt vor Siedepunktsangaben „genaue“.
„ 514 „ 16 von unten: „Verdünnungswärmen“ statt Lösungswärmen.
„ 515 „ 5 von oben: „p_0“ statt P_0.
„ 515 „ 15 von unten: „1000“ statt 100.
„ 515 „ 3 von unten: „Verdünnungswärmen“ statt Lösungswärmen.
„ 516 „ 10 von oben: „Verdünnungswärme“ statt Lösungswärme.
„ 523 „ 13 von unten: „Al“ statt M.
„ 523 „ 12 von unten: „$\frac{1}{2}SO_4$, Cl“ statt $\frac{1}{2}$ SO_4Cl.
„ 524 „ 10 von oben: „Maximalauflösungsgeschwindigkeit“ statt Maximalbetrag der Lösung.
„ 527 „ 10 von unten: „Höchstens“ statt meistens.
„ 529 „ 4 von oben: „Maximalauflösungsgeschwindigkeit“ statt Maximalbetrag von Lösung.
„ 529 „ 11 von unten: „S_H“ statt B_H.
„ 529 „ 9 von unten: „Maximalauflösungsgeschwindigkeit“ statt Maximalbetrags von Lösung.
„ 531 „ 16 von oben: „10,8 $\pm$ 0,4“ statt 10,8 = 0,4.
„ 531 „ 18 von oben: „3,6 $\pm$ 0,8“ statt 3,6 = 8.
„ 532 „ 6 von oben: „Maximalauflösungsgeschwindigkeit“ statt Maximalbetrag von Lösung.
„ 532 „ 15 von unten: „Verdünnung“ statt Auflösung.
„ 532 „ 1 von unten: „Vagt“ statt Vogt.
„ 538 „ 6 von oben: „spezifische Wärme der Lösung“ statt spezifische Lösungswärme.

Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metalllegierungen.

(Zur Bemerkung von N. Kurnakow und S. Zemczuzny[1]).)

Von **W. Guertler.**

Für die Besorgung einer authentischen Übersetzung des Protokolles der Russisch physikalischen Gesellschaft vom 7. bis 20. September 1906 bin ich den Herren Kurnakow und Zemczuzny zu Dank verpflichtet. Dieselbe zeigt in der Tat keine wesentlichen Abweichungen von der mir durch Herrn Dr. chem. G. Voß in Petersburg besorgten Übersetzung und bestätigt mir, daß diejenigen Darlegungen und Gesetzmäßigkeiten (so vor allem die Ausführungen über die Veränderungen der Leitfähigkeit beim Auftreten von Verbindungen), auf welche ich bei meiner Bemerkung Bezug nahm, in der Tat sich in diesem Protokoll noch nicht finden.

Von einer Nichtberechtigung meiner betreffenden Fußnote kann ich mich somit nicht überzeugen.

1) Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 374, 1908.

(Eingegangen 12. Januar 1909.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

G. Mahler, Über Ionen und Elektronen. 32 S. Kohlhammer, Stuttgart, 1909.

L. Heis, Beiträge zur Theorie der konvektiven Strömung der Elektrizität in dichten ionisierten Gasen. Phys. Zeitschr. **9**, 620—627, 1908.

T. H. Laby and **G. W. C. Kaye,** Gaseous ionization and pressure. Phil. Mag. **16**, 879—889, 1908.

E. Rothé, Influence de la pression sur l'ionisation produite dans les gaz par les rayons X. Courant de saturation. C. R. **147**, 785—788, 1908.

E. Rothé, Influence de la pression sur les phénomènes d'ionisation: Courbes de courant et courbes à champ constant. C. R. **147**, 1279—1281, 1908.

H. A. Erikson, The ionization of gases at high pressures. Phys. Rev. **27**, 473—491, 1908.

A. Campetti, A proposito di alcune esperienze sulla dispersione dell'elettricità. Cim. **16**, 184—188, 1908.

M. Cantor, Über eine neue Wirkung des elektrischen Stromes. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 726—727, 1908. Phys. Zeitschr. **9**, 887—888, 1908.

E. Meyer, Zur Deutung der Versuche des Herrn M. Cantor. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 980—982, 1908.

G. Costanzo u. **C. Negro,** Über einige durch Regenwasser hervorgerufene Ionisationserscheinungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 395—402, 1908.

J. K. Robertson, On the charges gained by insulated metallic conductors surrounded by other conductors and the relation of there charges to the Volta effect. Phys. Rev. **27**, 400—424, 1908.

H. Rausch von Traubenberg, Über einige Phänomene bei Gasen, welche Funken und Lichtbögen ausgesetzt wurden. (Vorläufige Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **9**, 713—726, 1908.

A. Blanc, Recherches sur la mobilité des ions dans les gaz. Journ. de phys. **7**, 825—839, 1908.

K. Przibram, Über die Beweglichkeit der Ionen in Dämpfen und ihre Beziehung zur Kondensation. Wien. Ber. **117**, 665—688, 1908.

C. Barus, Thomson's constant, *e*, found in terms of the decay constants of ions, within the fog chamber. Sill. Journ. **26**, 324—328, 1908.

L. et **E. Bloch,** Ionisation par le phosphore et phosphorescence. C. R. **147**, 842—844, 1908.

G. Rümelin, Über die Wiedervereinigung von Gasionen. Phys. Zeitschr. **9**, 657—661, 1908.

V. Chiarini, Azione di una punta elettrizzata sopra alla fiamma di una candela. Cim. **16**, 320—321, 1908.

G. Reboul, Phénomènes thermo-électriques et électrocapillaires dans les gaz. Journ. de phys. **7**, 840—856, 1908.

E. Rutherford, The discharge of electricity from glowing bodies. Electrician **67**, 343—344, 1908.

H. V. Gill, A preliminary note on an effect observed when palladium foil is heated in air at a low pressure. Proc. Cambr. Soc. **14**, 578—579, 1908.

O. W. Richardson, The specific charge of the ions emitted by hot bodies. Phil. Mag. **16**, 740—767, 1908.

O. W. Richardson, The kinetic energy of the ions emitted by hot bodies. Phil. Mag. **16**, 890—916, 1908.

O. W. Richardson, The application of the ionization from hot bodies to thermometric work at high temperatures. Phys. Rev. **27**, 183—195, 1908.

E. Ladenburg† u. **K. Markau,** Über die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen. Phys. Zeitschr. **9**, 821—828, 1908.

V. L. Chrisler, Effect of absorbed hydrogen and of other gases on the photo-electric activity of metals. Phys. Rev. **27**, 267—281, 1908.

H. Buisson, Sur l'action de la lumière ultraviolette. Journ. de phys. **7**, 952 bis 955, 1908.

H. Baudeuf, Sur l'action de la lumière ultraviolette. (Réponse aux critiques de M. Buisson.) Journ. de phys. **7**, 955—957, 1908.

J. C. Pomeray, On the supposed excess of negative electrification produced by spraying. Phys. Rev. **27**, 492—501, 1908.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

R. Lang, Elektrische Entladungen in Gasen im Lichte der Elektronenlehre. Elektrot. Zeitschr. **29**, 1046—1048, 1908.

W. Westphal, Potentialmessungen im dunkeln Kathodenraum glühender Oxydkathoden. Ann. d. Phys. **27**, 571—588, 1908.

J. E. Lilienfeld, Über neuartige Erscheinungen in der positiven Lichtsäule der Glimmentladung. Das Potentialgefälle in Funktion der Stromdichte. Leipz. Ber. **60**, 212—222, 1908.

R. Holm, Experimentelle Untersuchungen über die geschichtete positive Glimmlichtsäule, insbesondere über das Schichtenpotential in H_2, N_2, *He*. Diss. Upsala 1908, 50 S.

E. Gehrcke, Bemerkungen über die Schichtung in der positiven Lichtsäule Phys. Zeitschr. **9**, 702—704, 1908.

W. Duddell, Measurement of the current through a Röntgen-ray tube. Journ. Röntgen Soc. **4**, 100—110, 1908.

F. E. Nipher, Momentum effects in electric discharge. Science **28**, 807 bis 808, 1908.

E. Marx, Einfluß der Röntgenstrahlen auf das Einsetzen der Glimmentladung. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 627—629, 1908. Phys. Zeitschr. **9**, 731—732, 1908.

F. J. Jervis-Smith, On the generation of a luminous glow in an exhausted receiver moving near an electrostatic field, and the action of a magnetic field on the glow so produced; the residual gas being oxygen, hydrogen, neon and air. Part 3. Proc. Roy. Soc. **81**, 430—433, 1908.

D. N. Malik, Magnetic rotation of electric discharge. Phil. Mag. **16**, 531 bis 550, 1908.

J. Sahulka, Der Lichtbogen zwischen gleichartigen Elektroden als Gleichrichter. Elektrot. Zeitschr. **29**, 949—950, 1908.

J. Sahulka, Zur Kenntnis des Quecksilberdampf-Lichtbogens als Gleichrichter. Elektrot. Zeitschr. **29**, 1036—1037, 1908.

A. H. Pfund, Metall-Lichtbögen für spektroskopische Untersuchungen. Eine neue Methode der Quecksilberlampe. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 326—330, 1908.

P. Nordmeyer, Über Funkenpotentiale bei zwei hintereinander geschalteten Funkenstrecken. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 763—784, 1908. Phys. Zeitschr. **9**, 835—844, 1908.

S. R. Milner, On the nature of the streamers in the electric spark. Phil. Trans. **209**, 71—87, 1908.

D. Roschansky, Zur Frage des Funkenwiderstandes. Phys. Zeitschr. **9**, 627—635, 1908.

D. Roschansky, Zur Theorie des sogenannten Funkenwiderstands. Phys. Zeitschr. **9**, 635—641, 1908.

R. A. Houstoun, Note on the electrical resistance of spark gaps. Electrician **62**, 436—437, 1908.

M. Toepler, Neue einfache Versuchsanordnung zur bequemen Sichtbarmachung von Funkenschallwellen nach der Schlierenmethode. Ann. d. Phys. **27**, 1043—1050, 1908.

J. Lustgarten, Flash-over voltages. Electrician **62**, 374—377, 1908.

H. Meurer, Über das Verhalten des Entladungsfunkens von Kondensatorkreisen im Magnetfelde bei Atmosphärendruck und im Vakuum. Ann. d. Phys. 28, 199—216, 1909.

H. E. Schaeffer, A study of the electric spark in a magnetic field. Astrophys. Journ. 28, 121—149, 1908.

3. Elektrische Strahlen.

J. Classen, Eine Neubestimmung von ε/μ für Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **9**, 762—764, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 700—704, 1908.

A. H. Bucherer, Messungen an Becquerelstrahlen. Die experimentelle

Bestätigung der Lorentz-Einsteinschen Theorie. Phys. Zeitschr. **9**, 755—760, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 688—699, 1908.

E. Ladenburg † u. **K. Markau**, Über die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen. Phys. Zeitschr. **9**, 821—828, 1908.

O. v. Baeyer, Reflexion und Sekundärstrahlung langsamer Kathodenstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 953—967, 1908.

H. W. Schmidt, Bericht über den Durchgang der β-Strahlen durch feste Materie. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 451—492, 1908.

H. W. Schmidt, Über die Strahlung des Uranium X. Phys. Zeitschr. **10**, 6 bis 16, 1909.

W. H. Bragg and **J. P. V. Madsen**, The quality of the secondary ionization due to β-rays. Phil. Mag. **16**, 692—697, 1908.

O. Hahn u. **L. Meitner**, Über die β-Strahlen des Aktiniums. Phys. Zeitschr. **9**, 697—702, 1908.

M. Levin, Die Strahlung des Uran X. Phys. Zeitschr. **9**, 655—657, 1908.

A. Righi, Ricerche sperimentali sui raggi magnetici. Mem. di Bol. **5**, 58 S., 1908.

W. Wien, Über die Natur der positiven Strahlen. Münch. Ber. 1908, 55—65.

W. Wien, Über positive Strahlen. Phys. Zeitschr. **9**, 765—767, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 705—709, 1908.

W. Wien, Über positive Strahlen. 1. Abhandlung. Ann. d. Phys. **27**, 1025 bis 1042, 1908.

J. J. Thomson, Positive rays. Phil. Mag. **16**, 657—691, 1908.

J. J. Thomson, Rays of positive electricity. Nat. **79**, 52—56, 1908.

J. Trowbridge, Positive rays. Phil. Mag. **16**, 697—702, 1908.

J. Stark, Neue Beobachtungen an Kanalstrahlen in Beziehung zur Lichtquantenhypothese. Phys. Zeitschr. **9**, 767—773, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 713—725, 1908.

V. Carlheim-Gyllensköld, Sur les luminescences causées par les rayons-canaux. Arkiv för Mat., Astron. och Fys. **4**, 44 S., 1908.

F. Fischer u. **O. Hähnel**, Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen? (Eine Antwort an Herrn Kohlschütter.) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 677—681, 1908.

V. Kohlschütter, Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen? (Nachwort zu der vorstehenden Arbeit von Fischer und Hähnel.) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 681—683, 1908.

B. Walter, Über die Zerstäubung von Kathoden in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 695, 1908.

J. Stark, Über die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen (Emission sekundärer Atomstrahlen). Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 752—756, 1908.

J. Stark, Über die zerstäubende Wirkung des Lichtes und die optische Sensibilisation. Phys. Zeitschr. **9**, 894—900, 1908.

E. Rutherford, The nature and charge of the α-particles from radio-active substances. Nat. **79**, 12—15, 1908.

E. Rutherford u. **H. Geiger**, Ladung und Natur des α-Teilchens. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 408—423, 1908.

E. Rutherford u. **H. Geiger**, Eine elektrische Methode, die von radio-

aktiven Substanzen ausgesandten α-Teilchen zu zählen. Phys. Zeitschr. **10**, 1—6, 1909.

F. Soddy, The charge carried by the α-particle. Ion **1**, 4—24, 1908.

E. Riecke, Über die Bewegung der α-Ionen. Ann. d. Phys. **27**, 797—818, 1908.

W. Duane, On the range of the α-rays. Sill. Journ. **26**, 464—468, 1908.

E. Aschkinaß, Wirkungsbereich und Absorption der α-Strahlen. Mit einem Anhang: Über die von den α-Teilchen erzeugte Sekundärstrahlung Ann. d. Phys. **27**, 377—390, 1908.

S. J. Allen, On the range and total ionization of the α-particle. Phys. Rev. **27**, 294—321, 1908.

4. Die Ionen in Metallen.

G. Jäger, Zur Elektronik in Metallen. Wien. Ber. **117**, 843—867, 1908.

G. Jäger, Zur Theorie des Wiedemann-Franzschen Gesetzes. Wien. Ber. **117**, 869—878, 1908.

A. Schaposchnikow, Darf man die Gesetze der kinetischen Gastheorie auf Elektronen anwenden, die sich im Innern des Metalles bewegen? Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 355—362, 1908.

J. Kunz, On the corpuscular theory of the thermoelectric forces. Phil Mag. **16**, 767—789, 1908.

G. Niccolai, Influence de très hautes et de très basses températures sur la résistance électrique des métaux. Journ. de phys. **7**, 937—948, 1908.

H. K. Onnes and **J. Clay,** On the measurement of very low temperatures. XXII. The thermoelement gold-silber at liquid hydrogen temperatures. Proc. Amsterdam **11**, 344—345, 1908.

H. K. Onnes and **J. Clay,** On the change of resistance of pure metals at very low temperatures and the influence exerted on it by small amounts of admixtures. II. Proc. Amsterdam **11**, 345—346, 1908.

F. Montén, Über den Einfluß des Druckes auf den elektrischen Leitungswiderstand des Selens und Schwefelsilbers. Arkiv för Mat., Astron. och Fys. **4**, 6 S., 1908.

N. J. Stepanow, Die elektrische Leitfähigkeit der Magnesium-Bleilegierungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 209—229, 1908.

E. Wagner, Über den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Stellung der Metalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe. Ann. d. Phys. **27**, 955—1001, 1908.

H. Hörig, Über den Einfluß des Druckes auf die thermoelektrische Stellung des Quecksilbers und der eutektischen Kalium-Natrium-Legierung. 51 S. Diss. Leipzig 1908.

H. Pécheux, Sur la thermoélectricité du cobalt. C. R. **147**, 532—533, 1908.

5. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

H. C. Jones and **C. A. Jacobson,** The conductivity and ionization of electrolytes in aqueous solutions as conditioned by temperature, dilution and hydrolysis. Amer. Chem. Journ. **40**, 355—410, 1908.

A. Campetti, Sulla variazione del grado di dissoziazione di alcuni elettroliti colla temperatura. Atti di Torino **43**, 1071—1094, 1908.

H. N. Mc Coy, Die Beziehung zwischen dem Ionisierungsvermögen und den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1074—1077, 1908.

E. W. Washburn, Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösung. I. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 493—552, 1908.

A. Benrath, Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Salzgemischen. Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 693—706, 1908.

W. H. Green, Studies on the viscosity and conductivities of some aqueous solutions. Part I. Solutions of sucrose, hydrogen chloride and lithium chloride. Chem. Soc. **94**, 2023—2048, 2049—2063, 1908.

W. Plotnikow, Über die Zerlegung eines komplexen Ions. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, chem. T., 1247—1257, 1908.

W. Plotnikow, Anomaler Verlauf der Kurven für die Änderung der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, chem. T., 1243—1247, 1908.

A. Thiel, Über das Leitfähigkeitsminimum in der Titrationskurve mittelstarker und schwacher Säuren. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 1—4, 1909.

S. Serkow, Elektrizitätsleitung der Lösungen von Elektrolyten in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol, Aceton und in binären Gemischen aus diesen Lösungsmitteln. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 399—427, 1908.

M. Ponchon, Sur les conductibilités des solutions de sels dans les acides. Le Radium **5**, 167—170, 1908.

P. Dutoit et **H. Rappeport,** Conductivités limites de quelques électrolytes dans l'alcool éthylique. Journ. chim. phys. **6**, 545—551, 1908,

Ch. A. Kraus, Lösungen von Metallen in nichtwässerigen Lösungsmitteln. 4. Materielle Wirkungen beim Durchgang eines elektrischen Stromes durch Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak. Überführungsversuche. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1718—1742, 1908.

P. Dutoit et **H. Duperthuis,** Viscosités et conductibilités limites. Journ. chim. phys. **6**, 726—731, 1908.

H. M. Goodwin and **H. T. Kalmus,** On the conductance and fluidity of fused salts. Phys. Rev. **27**, 322—328, 1908.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

W. Broniewski, Sur la formule de Helmholtz relative à la force électromotrice d'une pile. Journ. de phys. **7**, 934—937, 1908.

E. Brunner, Notiz über den Nullpunkt des Potentials. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 764, 1908.

R. Lorenz, Nullpunkt des Potentials. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 787 bis 788, 1908.

R. Abegg, Fr. Auerbach, R. Luther, Zur Frage des Nullpunktes der elektrochemischen Potentiale. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 818—819, 1908.

S. W. J. Smith and **H. Moss,** On the contact potential differences deter-

mined by means of null solutions. Proc. Phys. Soc. London **21**, 127 bis 149, 1908.

G. A. Hulett, Equilibria in standard cells. Phys. Rev. **27**, 337—366, 1908.

H. G. Möller, Elektrolytische Vorgänge an der Elektrodenoberfläche. Überspannung und Elektrokapillarität. Ann. d. Phys. **27**, 665—791, 1908. Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 226—254, 1908.

R. Lorenz, Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 781—783, 1908.

E. Bose, Bemerkungen zu einer Veröffentlichung des Herrn R. Lorenz. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 11—12, 1909.

J. N. Brönsted, Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette. Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 84—92, 1908.

St. Jahn, Beiträge zur Kenntnis des Ozons. III. Über das Potential des Ozons. Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 292—336, 1908.

H. H. Bunzel, Über den zeitlichen Verlauf der galvanischen Polarisation. Ann. d. Phys. **27**, 436—448, 1908.

A. Eucken, Über den Einfluß der Ionenreaktionsgeschwindigkeit auf die Gestalt der Stromspannungskurven. Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 562 bis 580, 1908.

A. P. Laurie, Die elektromotorische Kraft von Jodkonzentrationsketten in Wasser und Alkohol. Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 615—628, 1908.

B. Reinhold, Zur Berechnung der Ionenhydratation aus Überführungszahlen und elektromotorischen Kräften. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 765—766, 1908.

G. Athanasiadis, Influence de la température sur le phénomène de palarisation dans la soupage électrolytique. Journ. de phys. **7**, 770—773, 1908.

P. J. Wold, Note on the reproductibility of cadmium cells. Phys. Rev. **27**, 32—334, 1908.

F. A. Wolff, Temperature formula for Weston cell. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **13**, 187—208, 1908. Bull. Bur. of Stand. **5**, 309—337, 1908.

E. Cohen u. **H. R. Kruyt,** Die elektromotorische Kraft des Cadmiumnormalelementes bei Nullgrad. (Erste Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 359—370, 1909.

F. G. Wick, Some electrical properties of silicon. IV. The electromotive force of cells in which silicon forms electrode. Phys. Rev. **27**, 238—249, 1908.

A. Wroczynski et **E. Briner,** Sur un exemple de pile et d'électrolyse dans l'ammoniac liquide. Arch. sc. phys. et nat. **26**, 354—356, 1908.

O. Hildebrand, Einfluß der Temperatur auf die Kapazität des Bleiakkumulators. Elektrochem. Zeitschr. **15**, 119—122, 1908.

F. Kaufler, Zur Erklärung der Überspannung. III. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 737—740, 1908.

F. Kaufler, Zur Erklärung der Überspannung. IV. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 749—752, 1908.

G. Ercolini, Sulla polarizzazione delle foglie e lamine d'oro. Cim. **16**, 298 bis 314, 1908.

R. Luther u. **A. C. Michie,** Das elektromotorische Verhalten von Uranyl-Uranogemengen. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 826–829, 1908.
H. G. Byers, Passive state of metals. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1718 bis 1742. 1908.
P. Bräuer, Über die kalorimetrische Bestimmung der Wärmeentwicklung an den Elektroden. Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 111–120, 1908.
O. Curio, Über elektrische Osmose. 60 S. Diss. Münster i. W., 1908.
J. C. W. Frazer and **H. N. Holmes,** Electric osmose. Amer. Chem. Journ. **40**, 319–325, 1908.
E. Podszus, Thermoelektrische Kräfte in Elektrolyten. Ann. d. Phys. **27**, 859–869, 1908.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. H. Bucherer, Messungen an Becquerelstrahlen. Die experimentelle Bestätigung der Lorentz-Einsteinschen Theorie. Phys. Zeitschr. **9**, 755–760, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 688–699, 1908.
A. H. Bucherer, On the principle of relativity. A reply to Mr. E. Cunningham. Phil. Mag. **16**, 939–940, 1908.
A. Cotton et **P. Weiss,** Sur le rapport de la charge à la masse des électrons: comparaison des valeurs déduites de l'étude du phénomène de Zeeman et de mesures récentes sur les rayons cathodiques. C. R. **147**, 968–970, 1908.
Ph. Frank, Das Relativitätsprinzip der Mechanik und die Gleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Ann. d. Phys. **27**, 897–902, 1908.
Ph. Frank, Relativitätstheorie und Elektronentheorie in ihrer Anwendung zur Ableitung der Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten ponderablen Körpern. Ann. d. Phys. **27**, 1059–1065, 1908.
W. Ritz, Über die Grundlagen der Elektrodynamik und die Theorie der schwarzen Strahlung. Phys. Zeitschr. **9**, 903–907, 1908.
D. Mirimanoff, Über die Grundgleichungen der Elektrodynamik bewegter Körper von Lorentz und das Prinzip der Relativität. Ann. d. Phys. **28**, 192–198, 1909.
M. Laue, Die Wellenstrahlung einer bewegten Punktladung nach dem Relativitätsprinzip. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 838–844, 1908.
M. Planck, Bemerkungen zum Prinzip der Aktion und Reaktion in der allgemeinen Dynamik. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 728–732, 1908. Phys. Zeitschr. **9**, 828–830, 1908.
G. N. Lewis, A revision of the fundamental laws of matter and energy. Phil. Mag. **16**, 705–717, 1908.
J. Radakovits, Das Energieprinzip in der Lorentzschen Elektronentheorie. Phys. Zeitschr. **9**, 804–805, 1908.
G. F. C. Searle, Die Energiestrahlung seitens eines Elektrons, das sich

harmonisch in einer endlichen geradlinigen oder elliptischen Bahn bewegt. Phys. Zeitschr. **9**, 884—887, 1908.

G. F. C. Searle, Über die durch eine sprungweise Änderung der Winkelgeschwindigkeit einer elektrisierten Kugel hervorgerufene Energiestrahlung. Phys. Zeitschr. **9**, 878—884, 1908.

A. W. Conway, Dynamics of a rigid electron. Proc. Roy. Irish Acad. **27**, 169—181, 1908.

A. W. Conway, Moving distributions of electricity. Proc. Roy. Irish Acad. **27**, 1—8, 1907.

J. D. van der Waals jr., On the law of molecular attraction for electrical double points. Proc. Amsterdam **11**, 315—316, 1908.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

E. Mattenklodt, Dielektrische Untersuchung am Glimmer. Ann. d. Phys. **27**, 339—376, 1908.

J. Hattwich, Über Dielektrizitätskonstanten beim Schmelzpunkt. Wien. Ber. **117**, 903—909, 1908.

H. N. Mc Coy, Die Beziehung zwischen dem Ionisierungsvermögen und den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1074—1077, 1908.

A. Lampa, Über das Verhalten von Isolatoren im elektrostatischen Drehfelde. Wien. Ber. **117**, 1045—1053, 1908.

F. Richarz, Über den Zusammenhang zwischen unvollkommener Elastizität und unvollkommener „Weichheit" magnetisierbarer Materialien. Marb. Ber. 1908, 179—183. Ann. d. Phys. **27**, 712—734, 1908.

W. Peddie, Magnetic quality in the most open cubic arrangement of molecular magnets. Proc. Edinburgh Soc. **28**, 643—651, 1908.

St. Meyer, Zur Kenntnis der Magnetisierungszahlen der seltenen Erden. Wien. Ber. **117**, 995—1000, 1908.

B. Urbain et **G. Jantsch,** Sur le magnétisme des terres rares. C. R. **147** 1286—1288, 1908.

P. Pascal, Sur les propriétés magnétiques des radicaux métalliques oxygénés. C. R. **147**, 742—744, 1908.

P. Pascal, Remarque sur les propriétés magnétiques des corps simples. C. R. **147**, 1290—1292, 1908.

G. Tammann, Über die Magnetisierbarkeit der Legierungen ferromagnetischer Metalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 73—83, 1908.

E. Wedekind u. **Th. Veit,** Über ferromagnetische Stickstoffverbindungen des Mangans. Chem. Ber. **41**, 3769—3773, 1908.

V. Quittner, Sur les propriétés magnétiques de la magnétite cristallisée. Arch. sc. phys. et nat. **26**, 358—393, 455—501, 585—608, 1908.

G. Berndt, Über Hysteresis bei einigen Eisenverbindungen. Phys. Zeitschr. **9**, 750—752, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 662—666, 1908.

F. Piola, Permeabilità magnetica del ferro in campi deboli rapidamente alternati con referimento alla costruzione dei cavi telefonici. Cim. **16**, 220—240, 1908.

J. G. Gray, Experiments with Heusler's magnetic alloy. Electrician **62**, 435—436, 1908.

J. G. Gray and **A. D. Ross,** On a sensitive state induced in magnetic materials by thermal treatment. Proc. Edinburgh Soc. **28**, 615—626, 1908.

J. Russell, The shift of the neutral points due to vibration of the intensity of mechanical vibrations or electric oscillations superposed upon cyclic magnetisation in iron. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29**, 1—37, 1908.

J. Russell, The effect of load and vibrations upon magnetism in nickel. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29**, 38—56, 1908.

Ruoß, Über die Pole von Magneten. Zeitschr. f. phys. Unterr. **21**, 304 bis 318, 1908.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. H. Jeans, Zur Strahlungstheorie. Phys. Zeitschr. **9**, 853—855, 1908.

W. Ritz, Über die Grundlagen der Elektrodynamik und die Theorie der schwarzen Strahlung. Phys. Zeitschr. **9**, 903—907, 1908.

L. Mandelstam, Zur Theorie der Dispersion. Phys. Zeitschr. **9**, 641—642, 1908.

R. v. Hirsch, Über den Lichtdruck auf bewegte Flächen und die Mitführung des Lichts. (Zweite Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **9**, 901—903, 1908.

W. Voigt, Formeln für die Reflexion des Lichtes an einer dünnen Metallschicht. Gött. Nachr. 1908, 284—291.

W. Voigt, Über singuläre Richtungen in pleochoritischen Kristallen. Ann. d. Phys. **27**, 1002—1022, 1908.

W. Voigt, Eine Einwirkung natürlich-aktiver Körper auf das an ihnen reflektierte Licht (nach Beobachtungen von K. Försterling.) Phys. Zeitschr. **9**, 782—784, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 757—762, 1908.

K. Försterling, Über einen Einfluß eines natürlich-aktiven Körpers auf das an ihm reflektierte Licht. Gött. Nachr. 1908, 268—271.

R. C. Maclaurin, On optical dispersion formulae. Proc. Roy. Soc. **81**, 367 bis 377, 1908.

L. Natanson, On the elliptic polarization of light transmitted through an absorbing naturally active medium. Krak. Anz. 1908, 764—783.

H. Rubens, Änderung des Emissionsvermögens der Metalle mit der Temperatur. Nach gemeinsam mit E. Hagen ausgeführten Versuchen. Verh. D. phys. Ges. **10**, 710—714, 1908. Phys. Zeitschr. **9**, 874—875, 1908.

K. A. Hofmann u. **G. Bugge,** Das Spektrum vom Neo-Erbiumoxyd und der Kirchhoffsche Satz. Chem. Ber. **41**, 3783—3789, 1908.

J. Stark, Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption im Bandenspektrum. Phys. Zeitschr. **9**, 889—894, 1908.

J. Stark, Über die zerstäubende Wirkung des Lichtes und die optische Sensibilisation. Phys. Zeitschr. **9**, 894—900, 1908.

F. Stumpf, Beitrag zur Prüfung des Beerschen Absorptionsgesetzes. Phys. Zeitschr. **10**, 29—32, 1909.

W. N. Hartley, The absorption spectra of the vapours of benzene and its homologues, at different temperatures and pressures, and of solution of benzene. Phil. Trans. **208,** 475—528, 1908.

E. C. C. Baly and **C. H. Desh,** The relation between absorption spectra and chemical constitution. Part IX. The nitroso- and nitro-groups. Journ. chem. soc. **93,** 1747—1760, 1908.

A. Haller et **P. Th. Muller,** Études réfractométriques de quelques dérivés du méthane dans lesquelles deux ou trois atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux négatifs. II. Sels de sodium. Ann. chim. phys. **15,** 289—296, 1908.

J. Donau, Spektroskopische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen. Wien. Ber. **117,** 665—669, 1908.

J. E. Purvis, The absorption spectra of some compounds of pyridine. Proc. Cambr. Soc. **14,** 563—577, 1908.

H. C. Jones and **J. A. Anderson,** The absorption spectra of neodymium chloride and praseodymium chloride in water, methyl alcohol, ethyl alcohol and mixtures of these solvents. Proc. Amer. Phil. Soc. **47,** 276 bis 297, 1908.

Th. Turner, Transparent silver and other metallic films. Proc. Roy. Soc. **81,** 301—310, 1908.

V. F. Heß, Über eine allgemeine Beziehung zwischen Volumkontraktion und den drei üblichen Formen des Refraktionsvermögens bei Flüssigkeiten. Wien. Ber. **117,** 947—994, 1908. Ann. d. Phys. **27,** 589—625, 1908.

F. H. Getman and **F. B. Wilson,** A study of the refractive indices of some solutions. Amer. Chem. Journ. **40,** 468—484, 1908.

P. R. Heyl, Some physical properties of current bearing matter. V. Refractive index. Phys. Rev. **27,** 502—508, 1908.

H. Rubens u. **E. Ladenburg †,** Über die Dispersion des Wassers im ultraroten Spektrum. Verh. D. Phys. Ges. **11,** 16—27, 1909.

H. Rubens u. **E. Ladenburg †,** Das Reflexionsvermögen des Äthylalkohols. Berl. Ber. 1908, 1140—1143.

A. Trowbridge, Optical properties of collodion and celluloid. Phys. Rev. **27,** 282—285, 1908.

E. F. Nichols and **W. S. Day,** New groups of residual rays in the longwave spectrum. Phys. Rev. **27,** 225—237, 1908.

A. Fritze, Über Dispersion absorbierender Flüssigkeiten. 44 S. Jena 1907.

D. Hardin, Sur la relation entre le pouvoir rotatoire et la constitution chimique. II. Journ. chim. phys. **6,** 584—591, 1908.

J. A. Anderson, Über die Rotation eines Turmalinkristalls durch geradlinig polarisiertes Licht. Phys. Zeitschr. **9,** 707, 1908.

E. Bose, Über das sogenannte Asymmetrieprodukt. Phys. Zeitschr. **9,** 860 bis 863, 1908.

J. Becquerel, Sur le pouvoir rotatoire aux basses températures et sur la liaison entre l'absorption de la lumière et la polarisation rotatoire dans les cristaux de cinabre. C. R. **147,** 1281—1284, 1908.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

J. Stark u. **W. Steubing,** Weitere Beobachtungen über die Fluoreszenz organischer Substanzen. Phys. Zeitschr. **9**, 661—669, 1908.

O. Fischer, Über diskontinuierliche Kathodolumineszenzspektren einiger aromatischer Verbindungen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **6**, 305—325, 1908.

R. W. Wood, On a method of showing fluorescent absorption directly if it exists. Phil. Mag. **16**, 940—944, 1908.

E. Meyer, Über Lumineszenzerscheinungen an blauem Flußspat. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 643—657, 1908. Phys. Zeitschr. **9**, 810—816, 1908.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Studies in luminescence. X. E. Merritt, The phenomena of phosphorescence considered from the standpoint of the dissociation theory. Phys. Rev. **27**, 367—399, 1908.

Ch. W. Waggoner, Some studies in short duration phosphorescence. Phys. Rev. **27**, 209—222, 1908.

E. Scharff, Über das Leuchten des Phosphors und einiger seiner Verbindungen. 66 S. Marburg 1907.

V. Carlheim-Gyllensköld, Sur les luminescences causées par les rayons-canaux. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **4**, 44 S., 1908.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

A. Eagle, The origin of spectra. Nat. **79**, 68, 1908.

J. H. Jeans, Zur Strahlungstheorie. Phys. Zeitschr. **9**, 853—855, 1908.

W. Ritz, On a new law of series spectra. Astrophys. Journ. **28**, 237—243, 1908.

A. L. Bernoulli, A formula of atomic weight and its connection with the theory of the emission-spectra. Ion **1**, 98—110, 1908.

A. L. Bernoulli, Atomzerfall und Serienspektren. Phys. Zeitschr. **9**, 745 bis 749, 1908.

K. Ångström, Einige fundamentale Sätze betreffs der Absorption und der Absorptionsspektren der Gase. Arkiv för Mat., Astron. och Fys. **4**, 13 S., 1908.

E. v. Bahr, Über die Einwirkung des Druckes auf die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase. 125 S. Diss. Upsala 1908.

J. Stark, Neue Beobachtungen an Kanalstrahlen in Beziehung zur Lichtquantenhypothese. Phys. Zeitschr. **9**, 767—773, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 713—725, 1908.

J. Stark, Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption im Bandenspektrum. Phys. Zeitschr. **9**, 889—894, 1908.

J. Stark, Über die zerstäubende Wirkung des Lichtes und die optische Sensibilisation. Phys. Ztschr. **9**, 894—900, 1908.

L. Bloch, Sur la théorie de l'absorption dans les gaz. C. R. **147**, 1284 bis 1286, 1908.

W. N. Hartley, The absorption spectra of the vapors of benzene and its homologues at different temperatures and pressures and of solution of benzene. Phil. Trans. **208**, 475—528, 1908.

F. Paschen, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra. I. Normalwellenlängen bis 27000 Å.-E. Ann. d. Phys. **27**, 537—570, 1908.

E. Goldstein, Über Erzeugung von Linienspektren. Ann. d. Phys. **27**, 773 bis 776, 1908.

H. Gerdien u. **R. Holm,** Das Spektrum der Kanalstrahlen in Helium. Ann. d. Phys. **27**, 844—858, 1908.

R. W. Wood, An extension of the principal series of the sodium spectrum. Phil. Mag. **16**, 945—947, 1908.

F. A. Saunders, Series in the spectrum of barium. Astrophys. Journ. **28**, 223—228, 1908.

W. G. Duffield, The effect of pressure upon arc spectra. No. 2. — Copper, λ 4000—λ 4600. Proc. Roy. Soc. **81**, 378—380, 1908.

Ch. Sheard, Capacity and current density effects in the argon and hydrogen spectra. Phys. Rev. **27**, 258—266, 1908.

V. Berglund, En spektrofotometrisk undersökning of den positiva glimljuspelaren i kvävgas och vätgas. 77 S. Diss. Upsala 1908.

F. Himstedt u. **H. von Dechend,** Über Spektralanalyse des Glimmlichtes in verschiedenen Gasen. Phys. Zeitschr. **9**, 852—853, 1908.

E. Paterno e **A. Mazzucchelli,** Sopra gli spettri d'emissione di alcuni elementi ad elevata temperatura. Lincei Rend. **17**, 428—432, 1908.

G. Berndt, Über den Einfluß der Selbstinduktion auf die Funkenspektra. Phys. Zeitschr. **10**, 28—29, 1909.

W. G. Duffield and **R. Rossi,** The emission spectrum of silver heated in a carbon tube furnace in air. Astrophys. Journ. **28**, 371—378, 1908.

A. S. King, An electric furnace for spectroscopic investigations, with results for the spectra of titanium and vanadium. Astrophys. Journ. **28**, 300 bis 314, 1908.

A. S. King, The relative intensities of the calcium lines *H*, *K* and λ 4227 in the electric furnace. Astrophys. Journ. **28**, 389—396, 1908.

E. Bauer, Sur le rayonnement et la température des flammes de bec Bunsen. C. R. **147**, 1397—1400, 1908.

B. S. Lacy, Einige Versuche über das Leuchten der Bunsenflamme. Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 633—640, 1908.

J. H. Pollok and **A. G. G. Leonard,** On the separation and quantitative spectra of cerium, lanthanium and yttrium. Proc. Dublin Soc. **11**, 257 bis 269, 1908.

A. G. G. Leonard, On the quantitative spectra of molybdenum, tungsten, thorium and zirconium. Proc. Dublin Soc. **11**, 270—279, 1908.

J. H. Hildebrand, Arc spectrum of niobium. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1672—1684, 1908.

A. Fowler, The spectrum of scandium and its relation to solar spectra. Proc. Roy. Soc. **84**, 335—336, 1908. Phil. Trans. **209**, 47—70, 1908.

C. Fabry and **H. Buisson,** Wave-length measurements for the establishment of a system of spectroscopic standards. Astrophys. Journ. **28**, 169 bis 196, 1908.

A. H. Pfund, A redetermination of the wave-lengths of standard iron lines. Astrophys. Journ. **28**, 197—211, 1908.

C. Fritsch, Die Fraunhoferschen Linien des Thalliums und ein Versehen in Rowland's new table of standard wave-lengths. Phys. Zeitschr. **9,** 900—901, 1908.

P. Klen, Über das Flammenspektrum des Kupferchlorids. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6,** 337—357, 1908.

W. M. Barr, A study of the spectrum and the bromides of niobium. Journ. Amer. Chem. Soc. **80,** 1668—1672, 1908.

J. Laub, Über den Einfluß der molekularen Bewegung auf die Dispersionserscheinungen in Gasen. Ann. d. Phys. **28,** 131—141, 1909.

R. Ladenburg u. **St. Loria,** Über die Dispersion des leuchtenden Wasserstoffs. Verh. D. Phys. Ges. **10,** 858—866, 1908. Phys. Zeitschr. **9,** 875 bis 878, 1908.

R. Ladenburg u. **St. Loria,** Anomalous dispersion of luminous hydrogen. Nat. **79,** 7, 1908.

K. Scheel u. R. Schmidt, Über das Lichtbrechungsvermögen des Heliums. Phys. Zeitschr. **9,** 921—923, 1908.

C. Cuthbertson and **M. Cuthbertson,** On the refraction and dispersion of krypton and xenon and their relation to those of helium and argon. Proc. Roy. Soc. **81,** 440—448, 1908.

H. Cl. Rentschler, A new method for measuring the index of refraction of a gas for different light-waves and results obtained for several gases. Astrophys. Journ. **28,** 345–359, 1908.

H. Sirk, Über die Beziehung zwischen mittlerer freier molekularer Weglänge und deren Brechungsexponenten eines Gases. Wien. Ber. **117,** 1159—1164, 1908.

W. H. Julius, Anomalous refraction phenomena investigated with the spectroheliograph. Proc. Amsterdam **11,** 213—222, 1908. Astrophys. Journ. **28,** 360—370, 1908.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

M. Laue, Das Zeeman-Phänomen und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. Phys. Zeitschr. **9,** 617—620, 1908.

M. Laue, Das Zeemanphänomen und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik. (Nachtrag.) Phys. Zeitschr. **9,** 907, 1908.

O. M. Corbino, Die Lichtemission seitens eines glühenden Dampfes in einem Magnetfelde unter verschiedenem Azimut. Phys. Zeitschr. **9,** 669—671, 1908.

O. M. Corbino, L'emissione luminosa nei vari azimut da parte d'un vapore incandescente in un campo magnetico. Lincei Rend. **17,** 470—473, 1908.

W. Voigt, Remarks on the Leyden observations of the Zeeman-effect at low temperatures. Proc. Amsterdam **11,** 360—366, 1908.

P. Zeeman, Spektralanalytische Untersuchung der magnetischen Felder auf der Sonne. Verh. D. Phys. Ges. **10,** 750—752, 1908. Phys. Zeitschr. **9,** 834—835, 1908.

H. B. van Bilderbreek-van Meurs, The Zeeman-effect of the strong lines

in the violet spark spectrum of iron in the region λ 2380—λ 4416. Proc. Amsterdam **11**, 222—225, 1908.

H. Nagaoka, Zeeman-effect in weak magnetic fields. Nat. **79**, 221, 1908.

H. du Bois u. **G. J. Elias,** Der Einfluß von Temperatur und Magnetisierung bei selektiven Absorptions-Fluoreszenzspektren. Ann. d. Phys. **27**, 233—300, 1908.

G. J. Elias, Über anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 869—876, 1908.

Cl. A. Skinner and **A. Q. Tool,** An investigation of the optical properties of films of magnetic metals. Phil. Mag. **16**, 833—862, 1908.

G. Meslin, Sur le dichroisme magnétique de la calcite et de la dolomite dans les liqueurs mixtes. C. R. **147**, 1277—1279, 1908.

G. Meslin, Sur le signe du dichroisme électrique et du dichroisme magnétique. Journ. de phys. **7**, 856—860, 1908.

J. Chaudier, Sur les propriétés électro-optiques des liqueurs mixtes. Le Rad. **5**, 162—166, 1908.

C. F. Hagenow, Differential electric double refraction in carbon bisulphide. Phys. Rev. **27**, 196—208, 1908.

18. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

Ch. G. Barkla and **Ch. A. Sadler,** Homogenous secondary Röntgen radiations. Phil. Mag. **16**, 550—584, 1908.

Ch. G. Barkla, The nature of X-rays. Nat. **78**, 665, 1908.

W. H. Bragg, The nature of X-rays. Nat. **78**, 665, 1908.

W. H. Bragg and **J. P. V. Madsen,** An experimental investigation of the nature of γ-rays. Phil. Mag. **16**, 918—939, 1908.

J. P. V. Madsen, The nature of γ-rays. Nat. **79**, 67—68, 1908.

W. Seitz, Über Röntgenstrahlen und das Röntgensche Absorptionsgesetz. Ann. d. Phys. **27**, 301—310, 1908.

B. Walter, Über das Röntgensche Absorptionsgesetz. Ann. d. Phys. **27**, 1103—1104, 1908.

B. Walter, Über das Verhalten photographischer Platten den Röntgen- und Lichtstrahlen gegenüber. Verh. D. Röntgen-Ges. **4**, 59—63, 1908.

H. Guilleminot, Filtrage des rayons X par l'aluminium. C. R. **147**, 1425 bis 1428, 1908.

G. W. C. Kaye, The emission and transmission of X-rays. Proc. Roy. Soc. **81**, 337—338, 1908. Phil. Trans. **209**, 123—151, 1908.

G. Athanasiadis, Wirkung der Röntgenstrahlung auf den elektrischen Widerstand des Selens. Ann. d. Phys. **27**, 890—896, 1908.

E. Marx, Einfluß der Röntgenstrahlen auf das Einsetzen der Glimmentladung. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 627—629, 1908. Phys. Zeitschr. **9**, 731—732, 1908. Leipz. Ber. **60**, 248—256, 1908. Ann. d. Phys. **28**, 153 bis 174, 1909.

E. Marx, Experimentelles Verhalten und Theorie des Apparates zur Geschwindigkeitsmessung der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **28**, 37—56, 1909.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

N. L. Müller, Bemerkungen über das Minimalquantum der Elektrizität. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 402—408, 1908.

J. Perrin, Grandeur des molécules et charge de l'électron. C. R. **147**, 594 bis 596, 1908.

H. Landolt, Untersuchungen über die fraglichen Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper. 3. Mitteilung. Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 581—614, 1908.

A. L. Bernoulli, Atomzerfall und Serienspektren. Phys. Zeitschr. **9**, 745 bis 749, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 636—642, 1908.

E. C. C. Baly and **C. H. Desh,** The relation between absorption spectra and chemical constitution. Part IX. The nitroso- and nitro-groups. Journ. chem. soc. **93**, 1747—1760, 1908.

C. Zenghelis, Zur Frage der Erhaltung des Gewichtes. Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 341—358, 1909.

V. Pöschl, Eine neue periodische Funktion des Atomgewichtes. Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 707—708, 1908.

G. D. Hinrichs, Sur la détermination du poids atomique de la substance pondérable simple, le pantogène. C. R. **147**, 797—800, 1908.

H. Strache, Die Erklärung des periodischen Systems der Elemente mit Hilfe der Elektronentheorie. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 798—803, 1908. Ion **1**, 81—98, 1908.

H. Bateman, A model atom. Nat. **79**, 159—160, 1908.

Clarke, Ostwald, Thorpe, Urbain, Bericht der internationalen Atomgewichtskommission 1909. Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 147—151, 1909.

L. Dubreuil, Méthode de calcul des poids atomiques. C. R. **147**, 629—632, 1908.

L. Dubreuil, Le vrai poids atomique de l'argent d'après les expériences de Stas. C. R. **147**, 856—859, 1908.

L. Dubreuil, Sur le poids atomique de l'argent. C. R. **147**, 1300—1302, 1908.

G. D. Hinrichs, Sur le poids atomique véritable de l'argent. C. R. **147**, 1302—1303, 1908.

A. Leduc, Sur le poids atomique de l'argent. C. R. **147**, 972—973, 1908.

Ph. A. Guye et **G. Fluss,** Étude expérimentale sur la détermination directe du poids atomique du chlore par rapport à l'oxygène. Journ. chim. phys. **6**, 737—768, 1908.

Ph. A. Guye et **A. Pintza,** Composition volumétrique du gaz ammoniac et poids atomique de l'azote. C. R. **147**, 925—928, 1908.

A. Gutbier u. **H. Mehler,** Die Analyse des Wismutbromids. Journ. f. prakt. Chem. **78**, 409—420, 1908.

A. Gutbier u. R. L. Janssen, Die Synthese des Wismutsulfats. Journ. f. prakt. Chem. **78**, 421—436, 1908.

W. Crookes, On scandium. Phil. Trans. **209**, 15—45, 1908.

E. C. Edgar, On the atomic weight of chlorine. Phil. Trans. **209**, 1—12, 1908.

H. Wilde, On the atomic weight of radium and other elementary substances. Phil. Mag. **16**, 824—830, 1908.

E. Wedekind, The developement of the stereochemistry of the pentavalent nitrogen in the last nine years. Ion **1**, 116—136, 1908.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

S. Duschman, Copper anodes in chloride solutions. Trans. Amer. Electrochem. Soc. **13**, 313—318, 1908.

J. Meyer, Ein Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupferlösungen. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 12—20, 1909.

F. Fischer u. **K. Bendixsohn,** Über die Ozonbildung an rotierenden Anoden. Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 13—39, 1909.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

G. Rümelin, Über die Wiedervereinigung von Gasionen. Phys. Zeitschr. **9**, 657—661, 1908.

K. Przibram, Über die Beweglichkeit der Ionen in Dämpfen und ihre Beziehung zur Kondensation. Wien. Ber. **117**, 685—688, 1908.

H. Rausch von Traubenberg, Über einige Phänomene bei Gasen, welche Funken und Lichtbögen ausgesetzt wurden. (Vorläufige Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **9**, 713—726, 1908.

E. Warburg u. G. Leithäuser, Leistungsmessungen an Ozonröhren. Ann. d. Phys. **28**, 1—16, 1909.

E. Warburg u. **G. Leithäuser,** Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch Ozonröhren. Ann. d. Phys. **28**, 17—36, 1909.

J. H. Davies, Untersuchungen über die Bildung und Zersetzung von Ammoniak durch die stille elektrische Entladung in einem Siemens-Rohr, unter Berücksichtigung der Gültigkeit des Gesetzes der Massenwirkung. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 765—766, 1908.

E. Briner et **E. Mettler,** Recherches complémentaires sur la formation de l'ammoniac par décharges électriques. Arch. sc. phys. et nat. **26**, 350 bis 352, 1908.

E. Briner et **E. Durand,** Recherches sur l'action chimique des décharges électriques aux basses températures. Arch. sc. phys. et nat. **26**, 352—354, 1908.

F. Haber u. **A. König,** Über die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen. (II. Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 689—695, 1908.

W. Cramp and **B. Hoyle,** The electric discharge and the production of nitric acid. Electrician **62**, 383—386, 1908.

F. Fischer u. **G. Iliovici,** Über die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladung in flüssigem Argon. Erste Mitteilung: Versuche mit Kadmium. Chem. Ber. **41**, 3802—3810, 1908.

F. Fischer u. **G. Iliovici,** Über die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladung in flüssigem Argon bezw. Stickstoff. Zweite Mitteilung. Versuche mit Wasserstoff, Titan, Zinn, Blei, Antimon und Wismut. Chem. Ber. **41**, 4449–4457, 1908.

F. Fischer u. **O. Hähnel,** Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen? (Eine Antwort an Herrn Kohlschütter.) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 677—681, 1908.

V. Kohlschütter, Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen? (Nachwort zu der vorstehenden Arbeit von Fischer und Hähnel.) Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 681—683, 1908.

B. Walter, Über die Zerstäubung von Kathoden in verdünnten Gasen. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 695, 1908.

J. Stark, Über die zerstäubende Wirkung der Kanalstrahlen (Emission sekundärer Atomstrahlen). Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 752—756, 1908.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

M. Trautz, Beiträge zur Photochemie. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 331 bis 336, 1908.

J. Stark, Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption im Bandenspektrum. Phys. Zeitschr. **9**, 889—894, 1908.

J. Stark, Über die zerstäubende Wirkung des Lichtes und die optische Sensibilisation. Phys. Zeitschr. **9**, 894—900, 1908.

A. Goldmann, Lichtelektrische Untersuchungen an Farbstoffzellen. Ann. d. Phys. **27**, 449—536, 1908.

A. Byk, Review of the progress in photo-chemistry. (1. Jan. 1908 bis 1. Okt. 1908.) Ion **1**, 155—158, 1908.

V. Brdlik, Contrôle quantitatif des travaux sur la chlorophylle. C. R. **147**, 990—993, 1908.

C. Neuberg, Chemische Umwandlungen durch Strahlenarten. 1. Mitteilung. Katalytische Reaktionen des Sonnenlichtes. Biochem. Zeitschr. **13**, 305 bis 320, 1908.

B. L. Vanzetti, Reazioni catalytiche ed equilibri fotochimici. Lincei Rend. **17**, 285—288, 1908.

C. G. Schluederberg, Actinic electrolysis. Journ. phys. chem. **12**, 574 bis 631, 1908.

A. Remelé, Über chemisch wirkende elektrische Strahlungen. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 804—807, 1908.

B. Walter, Über das Verhalten photographischer Platten den Röntgen- und Lichtstrahlen gegenüber. Verh. D. Röntgen-Ges. **4**, 59—63, 1908.

A. A. Meisling, Recherches sur la sensibilité des colloides à la lumière. Overs. Dansk. Vidensk. Selsk., Kopenhagen 1908, 167—179.

W. Abney, Destruction of an image by visible rays of low refrangibility. Photogr. Journ. **48**, 318—319, 1908.

R. H. Mc Kee and **E. J. Berkheiser,** Water of crystallisation as affected by light. I. Amer. Chem. Journ. **40**, 303—305, 1908.

F. Wentzel, Beiträge zur optischen Sensibilisation der Chlorsilbergelatine. 107 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1908.

A. P. H. Trivelli, Beitrag zur Kenntnis der Silbersubhaloide. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 358—372, 1908.

H. E. Ives, Eine Experimentaluntersuchung über die Lippmannsche Farbenphotographie. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6**, 373—405, 1908.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

H. Greinacher, Die neueren Fortschritte auf dem Gebiete der Radioaktivität (von Anfang 1906 bis Mitte 1908). 47 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1908.

A. Debierne, The present state of our knowledge of radioactivity. Chem. News **98**, 235—236, 247—249, 259—261, 273, 289—291, 300—301, 1908.

A. Reychler, Quelques réflexions en matière de radiologie. Bull. soc. chim. **3**, 1009—1012, 1908.

H. W. Schmidt u. P. Cermak, Beitrag zur Frage über den Einfluß der Temperatur auf die Umwandlung radioaktiver Substanzen. Phys. Zeitschr. **9**, 816—821, 1908. Verh. D. Phys. Ges. **10**, 675—687, 1908.

S. Russ, The distribution in electric fields of the active deposits of radium, thorium and actinium. Proc. Phys. Soc. London **21**, 210-224, 1908.

E. Meyer, Bericht über die Untersuchungen der zeitlichen Schwankungen der radioaktiven Strahlung. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 423—450, 1908.

V. M. Goldschmidt, Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen. II. Zeitschr. f. Krist. **45**, 490—494, 1908.

J. Joly, Uranium and geology. Ion **1**, 24—41, 1908. Science **28**, 697—713, 1908.

J. Joly, Uranium and geology. II. Radioactive deposits and the instability of the crust. Science **28**, 737—743, 1908.

R. J. Strutt, Radioactive changes in the earth. Nat. **79**, 206—208, 1908.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

E. v. Schweidler u. V. F. Heß, Über die Wärmeentwicklung des Radiums. Wien. Ber. **117**, 879—888, 1908.

H. W. Schmidt, Bericht über den Durchgang der β-Strahlen durch feste Materie. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 451—492, 1908.

H. W. Schmidt, Über die Strahlung des Uranium X. Phys. Zeitschr. **10**, 6—16, 1909.

M. Levin, Die Strahlung des Uran-X. Phys. Zeitschr. **9**, 655—657, 1908.

O. Hahn u. L. Meitner, Über die β-Strahlen des Aktiniums. Phys. Zeitschr. **9**, 697—702, 1909.

E. Rutherford u. H. Geiger, Ladung und Natur des α-Teilchens. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 408—423, 1908.

E. Rutherford u. H. Geiger, Eine elektrische Methode, die von radio-

aktiven Substanzen ausgesandten α-Teilchen zu zählen. Phys. Zeitschr. **10**, 1—6, 1909.

E. Rutherford, The nature and charge of the α-particles from radioactive substances. Nat. **79**, 12—15, 1908.

F. Soddy, The charge carried by the α-particle. Ion **1**, 4—24, 1908.

E. Aschkinaß, Wirkungsbereich und Absorption der α-Strahlen. Mit einem Anhang: Über die von den α-Teilchen erzeugte Sekundärstrahlung. Ann. d. Phys. **27**, 377—390, 1908.

S. J. Allen, On the range and total ionization of the α-particle. Phys. Rev. **27**, 294—321, 1908.

W. Duane, On the range of the α-rays. Sill. Journ. **26**, 464—468, 1908.

E. Riecke, Über die Bewegung der α-Ionen. Ann. d. Phys. **27**, 797—818, 1908.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

H. N. Mc Coy and **G. C. Ashman,** The preparation of urano-uranic oxide U_3O_8 and a standard of radioactivity. Sill. Journ. **26**, 521—530, 1908.

F. Soddy, The relation between uranium and radium. III. Phil. Mag. **16**, 632—638, 1908.

F. Soddy, Attempts to detect the production of helium from the primary radio-elements. Phil. Mag. **16**, 513—530, 1908.

H. Wilde, On the atomic weight of radium and other elementary substances. Phil. Mag. **16**, 824—830, 1908.

W. Ramsay, Apparent decay of radium. Nat. **79**, 129, 1908.

W. Ramsay, Beobachtungen über die Unbeständigkeit des Radiumbromids. Wien. Ber. **117**, 943—946, 1908.

E. Rutherford, Untersuchungen über die Radiumemanation. I. Volumen der Emanation. Wien. Ber. **117**, 925—942, 1908.

N. V. Sidgwick u. **H. T. Tizard,** Die anfängliche Umwandlung der Radiumemanation. Proc. Chem. Soc. **24**, 64—66, 1908.

E. Henriot, Über die Kondensation der radioaktiven Emanationen. Rad. **5**, 41—46, 1908.

R. W. Boyle, The absorption of the radioactive emanations by charcoal. Journ. phys. chem. **12**, 484—506, 1908.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Aktinium C, ein neues kurzlebiges Produkt des Aktiniums. Phys. Zeitschr. **9**, 649—655, 1908. Ion **1**, 54—62, 1908.

N. Campbell, The radioactivity of potassium, with special reference to solutions of its salts. Proc. Cambr. Soc. **14**, 557—567, 1908.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

M. Curie and **Gleditsch,** Action of radium emanation on solutions of copper salts. Amer. Chem. Journ. **40**, 485—489, 1908.

E. Rutherford and **T. Royds,** The action of the radium emanation upon water. Phil. Mag. **16**, 812—818, 1908.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

A. S. Eve, On the amount of radium emanation in the atmosphere near the earth's surface. Phil. Mag. **16**, 622—632, 1908.

J. Satterly, The amount of radium emanation in the atmosphere. Phil. Mag. **16**, 584—615, 1908.

A. Gockel u. **Th. Wulf,** Beobachtungen über die Radioaktivität der Atmosphäre im Hochgebirge. Phys. Zeitschr. **9**, 907—911, 1908.

G. Costanzo u. **C. Negro,** Über einige durch Regenwasser hervorgerufene Ionisationserscheinungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 395—402, 1908.

A. S. Eve, Observations on the active deposit of radium in mid-ocean. Nat. **78**, 604, 1908.

J. Joly, The radioactivity of sea-water. Proc. Dublin Soc. **11**, 253—256, 1908.

J. Joly, On the radium-content of deep-sea sediments. Proc. Dublin Soc. **11**, 288—294, 1908.

J. Joly, Uranium and geology. Science **28**, 697—713, 1908.

J. Joly, Uranium and geology. II. Radioactive deposits and the instability of the crust. Science **28**, 737—743, 1908.

R. J. Strutt, Radioactive changes in the earth. Nat. **79**, 206—208, 1908.

F. Bordas, Sur la radioactivité du sol. C. R. **147**, 924—925, 1908.

G. Massol, Sur la radioactivité des eaux d'Uriage-les-Bains (Isère). C. R. **147**, 848—850, 1908.

M. Bamberger, Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen Oberösterreichs. Wien. Ber. **117**, 1055—1064, 1908.

M. Bamberger, Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen des Semmeringgebietes. Wien. Ber. **117**, 1065—1068, 1908.

R. Nasini e **M. G. Levi,** Radioattività di rocce e altri materiali dell'isola d'Ischia. Lincei Rend. **17**, 432—434, 1908.

R. Nasini e **M. G. Levi,** Comparsa della radioattività in materiali inattivi vulcanici dell'ultima grande eruzione vesuviana (avrile 1906). Lincei Rend. **17**, 435—437, 1908.

R. Nasini e **M. G. Levi,** Radioattività di alcune emanazioni gassose italiane. Lincei Rend. **17**, 551—553, 1908.

N. Campbell, The radioactivity of potassium, with special reference to solutions of its salts. Proc. Cambr. Soc. **14**, 557—567, 1908.

G. Costanzo, Über die Natrium-Emanation, Verh. D. Phys. Ges. **10**, 854 bis 857, 198.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

6. Band. Jahr 1909. Heft 2.

Originalabhandlungen.

Über die Bahnen eines punktförmigen Elektrons, das sich in der Äquatorialebene eines ruhenden Elementarmagneten bewegt.

Von **P. Gruner.**

In einigen neueren Anwendungen der Elektronentheorie kommen die Magnetisierungselektronen [1]), die in ihrer Wirkung auf äußere Elektronen mit den Elementarmagneten älterer Auffassung durchaus gleichwertig sind, zu wachsender Geltung.

So baut z. B. W. Ritz seine interessanten Ausführungen über die Serienspektren [2]) auf die Annahme, daß die körperlichen Moleküle wie kleine Elementarmagnete die schwingenden Elektronen beeinflussen. Und der Verfasser hat in seiner erweiterten Lorentzschen Elektronentheorie der Metalle [3]) davon Gebrauch gemacht, daß eine Anzahl Moleküle aus einem positiven Kern mit einem lose angebundenen negativen Elektron bestehen, wobei dieses Elektron voraussichtlich in rascher Rotation um den Kern befindlich ist, so daß jene Moleküle ebenfalls mit Elementarmagneten vergleichbar sein dürften.

Es liegt deshalb nahe, das ganz allgemeine Problem in Angriff zu nehmen [4]), welche Bahnen irgendein freies, punktförmiges Elektron

---

1) H. A. Lorentz, Enzyklopädie der mathem. Wissenschaften V, 2, S. 207, 1904.

2) W. Ritz, Ann. d. Phys. **25**, 660, 1908.

3) P. Gruner, Verb. d. D. Phys. Ges. **10**, 509, 1908.

4) Anmerkung bei der Korrektur: Nach Abschluß dieser Arbeit wurde ich auf eine Arbeit von Herrn C. Störmer: „Sur les trajectoires des corpuscules électrisés dans l'espace sous l'action du magnétisme terrestre avec application aux aurores boréales", Arch. des sciences, Juillet-Août 1907, aufmerksam gemacht, welche in ganz allgemeiner Weise die Bewegungen

einschlagen werde, wenn es sich unter dem bloßen Einfluß der von einem ruhenden Elementarmagneten (von molekularen Dimensionen) erzeugten, magnetischen Feldstärke bewegen soll.

Freilich sind diese Bahnen im allgemeinen so komplizierte Raumkurven, daß wir uns hier darauf beschränken müssen, das vorgelegte Problem nur in einem ganz speziellen, einfachen Fall zu lösen, nämlich für eine Bewegung in ebenen Bahnen wie sie dann auftritt, wenn das Elektron sich beständig in der Äquatorialebene des Elementarmagneten, d. h. in einer Ebene senkrecht zu dessen magnetischer Achse, bewegt.

Abgesehen von dem rein physikalischen Interesse, das sich an dieses Problem knüpft, hat dasselbe auch ein gewisses allgemein kinematisches und geometrisches Interesse.

Boltzmann hat in seinen Prinzipen der Mechanik [1]) eine Zusammenstellung der verschiedensten Zentralbewegungen gegeben. Dieselben setzen Zentralkräfte voraus, d. h. Kräfte, die vom gegebenen Zentrum aus anziehend oder abstoßend auf den bewegten, materiellen Punkt wirken und zwar stets in der Richtung des Radiusvektors. Die nachfolgend beschriebenen Bewegungen können auch als Zentralbewegungen angesehen werden, insofern sie durch Kräfte bedingt werden, die von einem ruhenden Zentrum (dem Elementarmagneten) ausgehen, aber diese Kräfte unterscheiden sich wesentlich von den sogenannten Zentralkräften, insofern ihre Richtung senkrecht zur Richtung der Geschwindigkeit des bewegten Punktes ist (während im übrigen die Größe der Kraft mit dem Kubus der Entfernung abnimmt). Dadurch bilden diese Bewegungserscheinungen eine ganz neue Kategorie von Zentralbewegungen, deren Studium einen gewissen Reiz besitzt.

Charakteristisch für dieselben sind zwei Eigenschaften, die ohne weiteres als Konsequenz der eigentümlichen Wirkungsweise der Kraft (Orthogonalität von Kraft und Geschwindigkeit) hervorgehen:

1. Die betreffenden Bahnen werden vom bewegten materiellen Punkt (dem Elektron) mit durchaus konstanter Geschwindigkeit durchlaufen.

2. Die Krümmung der Bahn ist in jedem Punkt dem Betrage der daselbst vorhandenen, magnetischen Feldstärke proportional (also umgekehrt proportional dem Kubus des Radiusvektors).

---

eines Elektrons im Felde eines Elementarmagneten behandelt und als Spezialfall das hier vorliegende Problem löst. Da die Behandlungsweise meiner Untersuchung eine ganz andere ist und die Resultate derselben viel detaillierter vorführt, so mag die Publikation derselben doch nicht ungerechtfertigt erscheinen.

1) Boltzmann, Prinzipe der Mechanik I, 65—87, 1897.

Die Bewegungsgleichungen ergeben sich folgendermaßen:

Der Elementarmagnet, mit einem magnetischen Moment m, befinde sich im Ursprung O eines rechtwinkligen Raumkoordinatensystems (Fig. 1), seine magnetische Achse habe die Richtung der positiven Z-Achse.

Die XY-Ebene ist die Äquatorialebene des Elementarmagneten; in irgendeinem Punkt P derselben, dessen Lage durch die Polarkoordinaten r und φ gegeben ist (φ von der positiven X-Achse aus gerechnet, positiv im Rechtsdrehungssinn um die positive Z-Achse), herrscht die magnetische Feldstärke $-\mathfrak{H}_z$, deren Betrag $H = \frac{m}{r^3}$ ist.

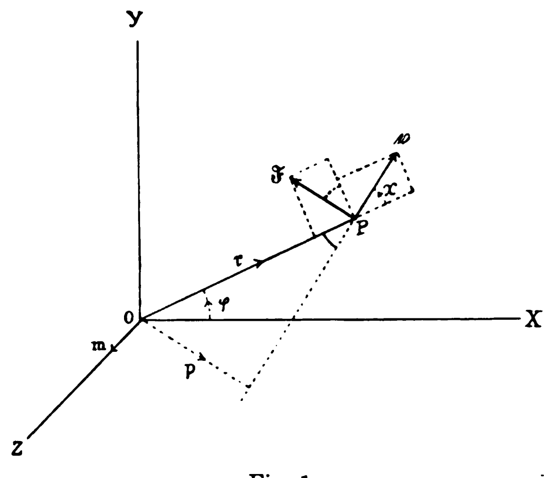


Fig. 1.

Befindet sich in diesem Punkt P ein positives Elektron, d. h. ein materieller Punkt mit der Masse μ und der positiven elektrischen Ladung e (in elektrostatischen Einheiten gemessen), das sich mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ in der XY-Ebene bewege, so übt das magnetische Feld eine ponderomotorische Kraft auf dasselbe aus, $\mathfrak{F} = \frac{e}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}]$, deren Betrag in unserem Falle $F = \frac{e}{c}\frac{m}{r^3}v$ wird, und deren Richtung senkrecht ist zur Richtung der Geschwindigkeit; hierbei ist die gegenseitige Lage von $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{F}$ stets derart, daß $\mathfrak{v}$ durch eine Rechtsdrehung um die positive Z-Achse in die Richtung von $\mathfrak{F}$ gebracht werden kann.

Sei χ der Winkel zwischen der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ und dem Ra-

diusvektor $\mathfrak{r}$ ($\mathfrak{r}$ geht von O nach P), so lassen sich $\mathfrak{v}$ und $\mathfrak{F}$ in zwei orthogonale Komponenten zerlegen, in der Richtung von $\mathfrak{r}$ und senkrecht dazu:

$$v_r = \frac{dr}{dt}, \quad v_\varphi = r\frac{d\varphi}{dt}, \quad F_r = F \cdot \sin\chi, \quad F_\varphi = F \cdot \cos\chi.$$

Es ist ersichtlich, daß F_φ positiv ist, solange χ zwischen $-\frac{\pi}{2}$ und $+\frac{\pi}{2}$ liegt, d. h. wenn die Kraft $\mathfrak{F}$ den Winkel φ zu vergrößern strebt.

Das Drehmoment der Kraft $\mathfrak{F}$ wird somit

$$D = r F_\varphi = r \cdot F \cdot \cos\chi = r \cdot F \cdot \frac{1}{v}\frac{dr}{dt} = \frac{em}{c}\frac{1}{r^2}\frac{dr}{dt} = -\frac{em}{c}\frac{d\left(\frac{1}{r}\right)}{dt}.$$

Die Bewegungsgleichungen ergeben sich aus dem Energieprinzip und aus dem Flächensatz.

Nach dem ersteren folgt, da die Arbeit der Kraft $\mathfrak{F}$ stets Null ist:

$$v^2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 = \text{konstant}. \qquad (1)$$

Nach dem zweiten:

$$D = \mu\frac{d}{dt}\left(r^2\frac{d\varphi}{dt}\right).$$

Durch Substitution von D und Integration folgt hieraus:

$$-\frac{em}{c}\frac{1}{r} = \mu r^2\frac{d\varphi}{dt} + C_0.$$

Für die Konstante $\frac{em}{c\mu}$ setze man K. Ferner führe man das Perpendikel von O auf die Richtung der Geschwindigkeit ein:

$$p = r\sin\chi,$$

wobei p positiv ist, solange χ zwischen 0 und π liegt; d. h. p ist positiv, solange das Elektron sich in positivem Drehungssinn (Rechtsdrehung) um O bewegt.

Da $r^2\frac{d\varphi}{dt} = r \cdot v_\varphi = r \cdot v \cdot \sin\chi = pv$, so ergibt das Integral des Flächensatzes:

$$\frac{K}{r} + pv + C = 0.$$

Beschränken wir uns auf die Betrachtung solcher Bahnen, die wenigstens mit einem Aste bis ins Unendliche reichen (für die Probleme der Elektronenbewegung im Innern der Körper kommen nur solche in Betracht), und schließen wir selbstverständlich

verschwindend kleine Werte (wie auch unendlich große) von K aus, so ist es zweckmäßig, den Wert von p, der dem Elektron im Unendlichen zukommt, einzuführen.

Es sei für $r = \infty$ $p = 2a$, also $C = -2av$.

Die beiden Differentialgleichungen der Bewegung lauten demnach:

$$v^2 = r^2 \left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 \tag{1}$$

$$r\frac{d\varphi}{dt} = \frac{2av}{r} - \frac{K}{r^2}. \tag{2}$$

Setzt man hierin:

$$c^2 = \frac{K}{v} \tag{3}$$

$$R = r^4 - (2ar - c^2)^2 \tag{4}$$

so folgt:

$$\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = \psi(r) = \frac{v^2}{r^4} R \tag{5}$$

$$r\frac{d\varphi}{dt} = \frac{v}{r^2}(2ar - c^2) \tag{6}$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \pm\left(\frac{2a}{\sqrt{R}} - \frac{c^2}{r\sqrt{R}}\right). \tag{7}$$

Hierin sind v und c^2 gegebene, positive Konstanten, r ist stets positiv, a ist positiv, wenn die Bewegung des Elektrons im Unendlichen einen positiven Drehungssinn um O hat. Das Vorzeichen von $\frac{dr}{dt}$ und von $\frac{d\varphi}{dt}$ ist gegeben durch das Vorzeichen von $\sqrt{R}$; dasjenige von $r\frac{d\varphi}{dt}$ ist dagegen eindeutig bestimmt.

Der allgemeine Charakter der Bahn ergibt sich, nach der Methode von Boltzmann, aus der Diskussion der Gleichungen (5) und (6), d. h. aus den Werten der radialen und der dazu senkrechten Geschwindigkeitskomponente.

Da $\frac{dr}{dt}$ immer reell sein muß, so muß nach (5) $\psi(r)$, also auch R stets positiv sein.

Es ist deshalb sofort ersichtlich, daß das Elektron nie durch O hindurchgehen kann; denn für $r = 0$ wird lim. $\psi = -\frac{K^2}{r^4} = -\infty$, wobei $K = 0$ ausgeschlossen ist.

Wir bestimmen die Wurzeln der Gleichungen $\psi(r) = 0$ und $\psi'(r) = 0$:

$$\psi(r) = \frac{v^2}{r^4}(r^4 - (2ar - c^2)^2) = \frac{v^2}{r^4}(r^2 + 2ac - c^2)(r^2 - 2ar + c^2)$$
$$= \frac{v^2}{r^4}(r - b_1)(r - b_2)(r - b_3)(r - b_4) = 0$$
$$\psi'(r) = 2\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{4v^2}{r^5}(ar - c^2)(2ar - c^2) = 0 .$$

Setzt man:

$$\varepsilon = \frac{c^2}{a^2} = \frac{K}{a v^2}, \tag{8}$$

so folgt:

Wurzeln von $\psi(r) = 0$:

$$b_1 = +a + \sqrt{a^2 - c^2} = a(1 + \sqrt{1 - \varepsilon})$$
$$b_2 = +a - \sqrt{a^2 - c^2} = a(1 - \sqrt{1 - \varepsilon})$$
$$b_3 = -a + \sqrt{a^2 + c^2} = a(-1 + \sqrt{1 + \varepsilon})$$
$$b_4 = -a - \sqrt{a^2 + c^2} = a(-1 - \sqrt{1 + \varepsilon}).$$

Wurzeln von $\psi'(r) = 0$:

$r_0 = \infty$, hierfür $\psi(r_0) = v^2$ ein Maximum.

$r_1 = \frac{c^2}{a} = a\varepsilon$, „ $\psi(r_1) = v^2\left(1 - \frac{a^4}{c^4}\right)$ ein Minimum.

$r_2 = \frac{c^2}{2a} = \frac{a\varepsilon}{2}$ „ $\psi(r_2) = v^2$ ein Maximum.

Die gegenseitigen Beziehungen dieser Wurzeln sind leicht zu ermitteln:

Für positive a gilt:

$\varepsilon < 1$: $2a > b_1 > r_1 > b_2 > r_2 > b_3 > 0$; b_4 ist negativ.

$\varepsilon = 1$: $b_1 = r_1 = b_2 = a$, $b_3 = a(-1 + \sqrt{2})$; b_4 ist negativ.

$\varepsilon > 1$: b_1 und b_2 sind imaginär, $r_2 > b_3 > a(-1 + \sqrt{2})$; b_4 ist negativ.

Für negative a gilt:

Nur b_4 ist positiv, $2a < b_4 < \infty$ (a absolut genommen).

Hierdurch ist der Verlauf der Funktion $\psi(r)$, bzw. des Quadrats der radialen Geschwindigkeitskomponente zur Genüge charakterisiert. Ebenso ist auch nach (6) die dazu normale Geschwindigkeitskomponente $r\frac{d\varphi}{dt}$ bestimmt:

Bei positivem a wird $r\frac{d\varphi}{dt} = 0$ für $r = \infty$, wächst dann mit abnehmendem r, erreicht für $r = r_1$ einen Maximalwert $\left(\frac{v}{\varepsilon}\right)$, nimmt

wieder ab, wird für $r = r_2$ zu Null und sinkt dann im negativen beständig weiter (für $r = 0$ wird $r \frac{d\varphi}{dt} = -\infty$).

Bei negativem a ist $r \frac{d\varphi}{dt}$ immer negativ und nimmt bei abnehmendem r beständig ab.

Maßgebend für die zu betrachtenden Bahnen sind nur diejenigen Werte von r, für welche $\psi(r)$ positiv ist, und zwar beginnend mit $r = \infty$ (wofür $\psi(\infty) = v^2$) bis zur größten positiven Wurzel (b_1, bzw. b_3, bzw. b_4) der Gleichung $\psi(r) = 0$ und von da wieder zurückkehrend bis zu $r = \infty$.

Jede Bahn besteht also aus zwei symmetrischen, ins Unendliche reichenden Ästen; auf dem ersten ist $\frac{dr}{dt}$ beständig negativ, das Elektron nähert sich dauernd dem Zentrum O, wobei (nach dem anfangs erwähnten Satze) die Krümmung der Bahn stetig zunimmt; in der Entfernung b_1 bzw. b_3 oder b_4 (je nach Vorzeichen von a und Größe von ε) erreicht das Elektron sein Perihel, die radiale Geschwindigkeitskomponente $\frac{dr}{dt}$ ist Null und das Elektron betritt den zweiten Ast, mit beständig positivem $\frac{dr}{dt}$, bis es wieder ins Unendliche gelangt ist.

Es lassen sich dabei vier Hauptgruppen von Bahnen unterscheiden:

1.) a positiv, $\varepsilon < 1$.

Von $r = \infty$ bis $r = b_1$ nimmt $\psi(r)$ vom Werte v^2 stetig bis zum Werte Null ab, ohne durch ein Maximum oder ein Minimum hindurchzugehen. Ebenso wächst $r \frac{d\varphi}{dt}$ vom Werte Null an dauernd weiter.

Diese Bahnen sind dadurch charakterisiert, daß φ stets zunimmt, daß somit das Elektron immer denselben Drehungssinn gegenüber O beibehält. Aus dem Unendlichen kommend, biegt sich die Bahn hinter O herum und geht wieder ins Unendliche. Die Bahn ist also, außer durch die Periheldistanz b_1, wesentlich durch den Winkel 2β ihrer beiden Asymptoten bestimmt (Fig. 2). Derselbe variiert mit ε. Für $\varepsilon = 0$, d. h. entweder $a = \infty$ oder $v = \infty$, bleibt natürlich die Bahn des Elektrons geradlinig, β hat einen positiven Maximalwert $+\frac{\pi}{2}$. Mit wachsendem ε muß die Bahn immer stärker ge-

krümmt werden. Erreicht β den Wert Null, so kehrt das Elektron in zur ursprünglichen entgegengesetzter Richtung ins Unendliche zurück, die Asymptoten sind parallel, ihr Abstand $4a$. Es ist denkbar, daß β noch weiter abnehmen kann. Sobald β negativ geworden, bedeutet dies, daß die Bahn das Zentrum O in einer oder mehreren Schleifen umschlingt. Setzt man $\beta = -\pi m - \beta'$, wo $0 < \beta' < \pi$,

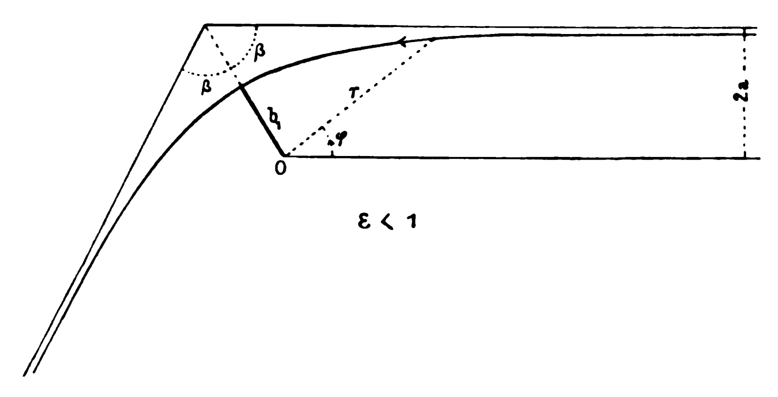


Fig. 2.

so ist die Zahl der Umschlingungen $(m + 1)$. Eine genauere Analyse wird erst möglich durch Integration der Gleichung (7); immerhin ist vorauszusehen, daß, wenn ε sich dem Grenzwert 1 nähert, β ins Unendliche anwachsen wird und demnach unendlich viele Schleifen entstehen.

2.) a positiv, $\varepsilon > 1$.

Auch hier beginnt $\psi(r)$ für $r = \infty$ mit dem Werte v^2 und nimmt zunächst mit abnehmendem r ab; für $r = r_1$ erreicht aber ψ ein Minimum, nimmt wieder zu bis zum ursprünglichen Maximalwert v^2 bei $r = r_2 \left(= \frac{r_1}{2}\right)$, nimmt dann wieder ab und wird für $r = b_3$ zu Null. Die zum Radius normale Geschwindigkeitskomponente $r \frac{d\varphi}{dt}$ beginnt ebenfalls im Unendlichen mit dem Werte Null, erreicht für $r = r_1$ ein Maximum, wird für $r = r_2$ Null und nimmt dann im Negativen weiter ab.

Auch hier wird sich das aus dem Unendlichen kommende Elektron zunächst im Sinne der wachsenden φ, also in positivem Drehungssinn bewegen (wobei es denkbar ist, daß es sogar mehreremal das Zentrum O umschlinge), sich dem Zentrum immer nähernd. Sobald aber $r = r_2$

geworden ist, so wird $r\frac{d\varphi}{dt}=0$, $\frac{dr}{dt}=v$, die ganze Geschwindigkeit ist radial, d. h. in diesem Punkte geht die Tangente an die Bahn durch O hindurch und der Drehungssinn derselben gegenüber O ändert sich. Von hier an biegt sich die Bahn vor dem Zentrum O herum und geht durch das Perihel, $r=b_3$, auf den zum ersteren in bezug auf die Periheldistanz symmetrischen Ast über. Kennt man außer b_3 den Winkel 2β zwischen beiden Asymptoten, sowie den Winkel 2γ zwischen den beiden durch O gehenden Tangenten, so ist die Bahn im wesentlichen bestimmt (Fig. 3).

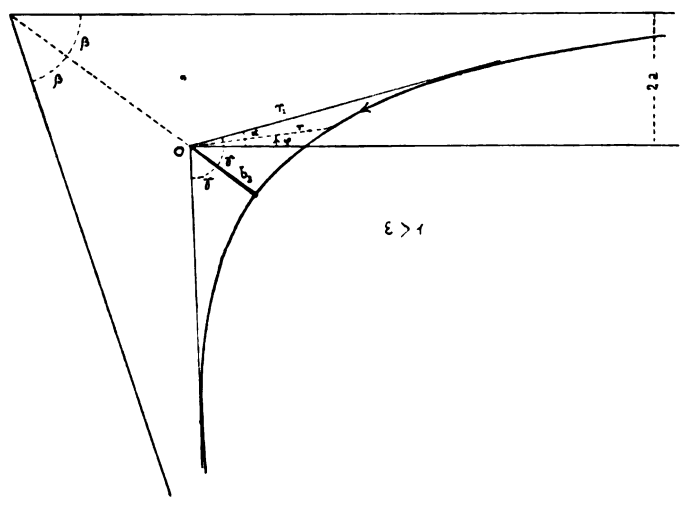


Fig 3.

Über den Verlauf von β läßt sich nur folgendes allgemein sagen: Für $\varepsilon=\infty$ (was nur möglich ist, wenn $a=0$) ergibt die Gleichung (7) $\frac{d\varphi}{dr}=\mp\frac{c^2}{r\sqrt{r^4-c^4}}$, deren Integral eine gleichseitige Hyperbel darstellt. Hierfür hat also β seinen Maximalwert $+\frac{\pi}{4}$. Nimmt ε ab (somit a zu), so wird die Bahn stärker gebogen, β wird kleiner, gleichzeitig wird die Periheldistanz b_3 auch immer kleiner. Ist $\beta=0$ geworden, so kehrt das Elektron in zur ursprünglichen entgegengesetzter Richtung ins Unendliche zurück, seine Asymptoten haben auch hier (wie im entsprechenden Falle von $\varepsilon<1$) einen Abstand $4a$, allein die Bahn hat sich vor dem Zentrum O umgebogen. Soll β

weiter abnehmen, so muß es negativ werden, die Bahn des Elektrons bildet dann eine Schleife, die aber das Zentrum O ausschließt. Mit zunehmenden, negativen Werten von β muß diese Schleife allmählich das Zentrum umkreisen, mit stets abnehmender Periheldistanz. Ist $\beta = -\frac{\pi}{2}$, so geht das Elektron, nachdem es eine solche Schleife gebildet hat, in der gleichen Richtung weiter, in der es ursprünglich aus dem Unendlichen kam. Ist $\beta = -\pi$, so geht es in der entgegengesetzten Richtung ins Unendliche zurück und hat dabei eine zweifache Schleife gebildet, wovon die eine das Zentrum O ausschließt, und die andere, welche dasselbe einschließt, sich erst im Unendlichen schließen wird. Mit zunehmendem, absolutem Wert von β nimmt auch die Zahl dieser Schleifen zu. Ist $\beta = -\pi \cdot m - \beta'$, wo $0 < \beta' < \pi$, so ist die Zahl der das Zentrum O umschlingenden Schleifen m, dazu kommt immer noch eine O ausschließende Schleife hinzu. Es ist wiederum vorauszusehen, daß die Zahl der Umschlingungen unendlich groß werden wird, wenn ε sich dem Grenzwert 1 nähert.

3.) a positiv, $\varepsilon = 1$.

Dieser Fall bildet den Übergang der beiden vorigen Gruppen. Er ist dadurch charakterisiert, daß der Wert $r = r_1 = a$ sowohl eine Wurzel von $\psi(r) = 0$, als auch von $\psi'(r) = 0$ darstellt. Demnach wird daselbst die radiale Beschleunigung $\frac{d^2 r}{d t^2} = 0$, das Elektron kann dauernd im Abstande $r = a$ bleiben, es beschreibt dann einen Kreis mit dem Radius a. Freilich ist dieser Bewegungszustand im labilen Gleichgewicht. In jedem Punkt der Kreisbahn kann $\psi(r)$ wieder im Sinne der wachsenden r zunehmen, aber außerdem auch im Sinne der abnehmenden r; denn für $r < r_1$ wird $\psi(r)$ wieder positiv, erreicht für $r = r_2 = \frac{a}{2}$ ein Maximum, wird für $r = b_3 = a(1 + \sqrt{2})$ zum zweitenmal Null und wird erst von hier an negativ.

Das Elektron kann also verschiedene Wege einschlagen: Aus dem Unendlichen kommend, bewegt es sich in positivem Drehungssinn um O herum, bis es den Wert $r = a$ erreicht hat. Hier kann es entweder dauernd auf dem Kreise $r = a$ rotieren, oder es kann in irgendeinem Punkte die Kreisbahn wieder verlassen und in einer zum ersten Ast symmetrischen Bahn in irgendeiner Richtung wieder ins Unendliche gelangen; oder es kann auch (wieder in einem beliebigen Punkt der Kreisbahn) den Kreis nach innen verlassen, in Spiralwindungen sich

dem Zentrum nähern, für $r = \frac{a}{2}$ seinen Drehungssinn gegenüber O ändern, eine O ausschließende Schleife bilden mit der Periheldistanz $a(-1+\sqrt{2})$ und von da an wieder in symmetrischen Spiralwindungen zur Kreisbahn zurückkehren, um entweder daselbst zu verharren oder sie irgendwo zu verlassen.

Wie schon angedeutet wurde, und wie die Integration der Gleichung (7) ergibt, wird aber die Kreisbahn erst nach unendlich vielen Windungen sowohl von innen als von außen erreicht, also erst nach unendlicher Zeit.

Tatsächlich wird demnach in diesem Grenzfall $\varepsilon = 1$ das Elektron durch den Elementarmagneten einfach abgefangen und muß unendlich lange in einer schmalen Kreisringzone spiralig sich bewegen.

4.) a negativ, ε beliebig.

Dieser Fall liefert keine besonderen Erscheinungen. Hier geht (für alle Werte von ε) das positive $\psi(r)$ vom Werte v^2 (für $r = \infty$) beständig abnehmend zum Werte b_4 (für $r = 0$); $r\frac{d\varphi}{dt}$ beginnt im Unendlichen mit dem Werte Null und nimmt dauernd im Negativen ab.

Das Elektron bewegt sich also bleibend im negativen Drehungssinn um O, seine Bahn biegt vor dem Zentrum O um, erreicht die Periheldistanz b_4 und geht auf symmetrischem Aste wieder weiter. Für $a = 0$ hat der halbe Winkel β der Asymptoten den Wert $+\frac{\pi}{4}$, die Bahn ist die schon erwähnte, gleichseitige Hyperbel; mit wachsendem, negativem a wird die Bahn immer gestreckter, β immer größer, für $a = -\infty$ wird sie geradlinig, β wird $+\frac{\pi}{2}$.

Für das weitere Studium der Bahn ist die Gleichung (7) zu integrieren, woraus sich die eigentliche Bahngleichung ergibt.

In (4) $R = r^2 - (2ar - c^2)^2$ setze man

$$r = \frac{c^2}{a(1+x)} = \frac{a\varepsilon}{1+x},$$

woraus

$$dr = -\frac{c^2\,dx}{a(1+x)^2},$$

so folgt

$$\frac{dr}{\sqrt{R}} = -\frac{dx}{a\sqrt{(\varepsilon^2-1)\left(1-\frac{1}{\varepsilon+1}x^2\right)\left(1+\frac{1}{\varepsilon-1}x\right)}},$$

und aus (7)

$$d\varphi = \pm\left(-\frac{2\,dx}{\sqrt{\ldots}} + \frac{(1+x)\,dx}{\sqrt{\ldots\ldots\ldots}}\right)$$

$$\left.\begin{aligned} d\varphi = \pm\Bigg(&-\frac{dx}{\sqrt{(\varepsilon^2-1)\left(1-\frac{1}{\varepsilon+1}x^2\right)\left(1+\frac{1}{\varepsilon-1}x^2\right)}} \\ &+\frac{x\,dx}{\sqrt{(\varepsilon^2-1)\left(1-\frac{1}{\varepsilon+1}x^2\right)\left(1+\frac{1}{\varepsilon-1}x^2\right)}}\Bigg) \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

$$x = \frac{a\varepsilon - r}{r}\,. \quad (9\text{a})$$

Hierbei rührt das doppelte Vorzeichen vor der Klammer von der $\sqrt{R}$ her; nach (5) hat $\sqrt{R}$ stets das Vorzeichen von $\frac{dr}{dt}$, so daß aus dem Verlauf von $\frac{dr}{dt}$, bzw. also von $\psi(r)$, das Vorzeichen eindeutig zu bestimmen ist.

Die Transformation von (9) auf die gewohnte Form der **Legendreschen elliptischen Integrale** ist, je nach dem Vorzeichen von a und dem Wert ε, verschieden vorzunehmen.

1.) a positiv, $\varepsilon < 1$.

Setze

$$\frac{x^2}{\varepsilon+1} = 1 - \frac{2\varepsilon}{\varepsilon+1}z^2,$$

woraus

$$x = \pm\sqrt{\varepsilon+1-2\varepsilon z^2},$$

$$dx = \mp\frac{2\varepsilon z\,dz}{\sqrt{(\varepsilon+1)\left(1-\frac{2\varepsilon}{\varepsilon+1}z^2\right)}}$$

$$x\,dx = -2\varepsilon z\,dz,$$

in (9) eingesetzt:

$$d\varphi = +\left(\pm\frac{dz}{\sqrt{(\varepsilon+1)(1-z^2)(1-k_1^2 z^2)}} - \frac{dz}{\sqrt{1-z^2}}\right) \quad (10)$$

$$k_1^2 = \frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon}, \qquad z = \pm\sqrt{\frac{\varepsilon+1}{2\varepsilon} - \frac{x^2}{2\varepsilon}}. \quad (10\text{b})$$

Das doppelte Vorzeichen in der Klammer von (10) rührt von der Variabeln x her; das obere Vorzeichen gilt solange x positiv, das untere solange x negativ ist.

Betrachtet man den ersten Ast der Kurve, von $r = \infty$ bis zur Periheldistanz $r = b_1$, so nimmt auf demselben r beständig ab, $\frac{dr}{dt}$ ist negativ, es ist also in (10) vor der Klammer das negative Zeichen zu setzen.

Da für

$$r = \infty: \quad x = -1 \qquad z = \pm \frac{1}{2}\sqrt{2}$$

$$r = b_1: \quad x = -\sqrt{1-\varepsilon} \quad z = \pm 1,$$

so ist x dauernd negativ, es gilt beim ersten Glied in der Klammer das negative Vorzeichen. Da ferner auf diesem ersten Aste φ stets positiv bleiben soll, so ist z positiv zu wählen ($d\varphi$ muß mit dz wachsen).

Orientiert man die X-Achse ($\varphi = 0$) so, daß das Elektron im Unendlichen parallel zur X-Achse in Richtung der abnehmenden x sich bewegt (s. Figur 4), so wird das Integral von φ für irgendeinen Punkt des ersten Astes:

$$\varphi = + \frac{1}{\sqrt{\varepsilon + 1}} \int\limits_{\frac{1}{2}\sqrt{2}}^{z} \frac{dz}{\sqrt{(1-z^2)(1-k_1{}^2 z^2)}} + \int\limits_{\frac{1}{2}\sqrt{2}}^{z} \frac{dz}{\sqrt{1-z^2}}$$

Bezeichnen wir das elliptische Integral erster Art nach Legendre mit

$$F_\vartheta(\Phi) = \int\limits_0^z \frac{dz}{\sqrt{(1-z^2)(1-k_1{}^2 z^2)}},$$

wo

$$z = \sin \Phi$$

$$k_1 = \sin\vartheta = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{1+\varepsilon}},$$

so folgt:

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon+1}} F_\vartheta(\Phi) + \Phi - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon+1}} F_\vartheta\left(\frac{\pi}{4}\right) - \frac{\pi}{4}. \qquad (11)$$

Aus Fig. 2 ergibt sich für $r = b_1$, $z = +1$, $\Phi = \frac{\pi}{2}$, $\varphi = \pi - \beta$:

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon+1}}\left(F_\vartheta\left(\frac{\pi}{4}\right) - F_\vartheta\left(\frac{\pi}{2}\right)\right) + \frac{3\pi}{4}. \qquad (11\,\text{a})$$

2.) a positiv, $\varepsilon > 1$.

Setze

$$\frac{x^2}{\varepsilon+1} = 1 - z^2,$$

woraus

$$x = \pm\sqrt{(\varepsilon+1)(1-z^2)}$$

$$dx = \mp \frac{(\varepsilon+1) z\, dz}{\sqrt{(\varepsilon+1)(1-z^2)}}$$

$$x\, dx = -(\varepsilon+1) z\, dz,$$

in (9) eingesetzt:

$$d\varphi = \pm\left(\pm\frac{dz}{\sqrt{2\varepsilon(1-z^2)\left(1-\frac{\varepsilon+1}{2\varepsilon}z^2\right)}} - \frac{\sqrt{\varepsilon+1}\, dz}{\sqrt{2\varepsilon\left(1-\frac{\varepsilon+1}{2\varepsilon}z^2\right)}}\right).$$

Setze im zweiten Gliede: $\sqrt{\frac{\varepsilon+1}{2\varepsilon}}\, z = y$, so folgt

$$d\varphi = \pm\left(\pm\frac{dz}{\sqrt{2\varepsilon(1-z^2)(1-k_2^2 z^2)}} - \frac{dy}{\sqrt{1-y^2}}\right) \tag{12}$$

$$k_2^2 = \frac{\varepsilon+1}{2\varepsilon}, \qquad z = \pm\sqrt{1-\frac{x^2}{\varepsilon+1}}, \qquad y = k_2 z. \tag{12a}$$

Wiederum ist in der Klammer beim ersten Gliede in (12) immer dasjenige Vorzeichen zu wählen, welches der Variabeln x zukommt.

Auf dem ersten Aste der Bahn, von $r = \infty$ bis zur Periheldistanz $r = b_3$, ist $\frac{dr}{dt}$ negativ, also in (12) vor der Klammer das negative Zeichen zu wählen. Die Variable x ändert hingegen ihr Vorzeichen. Die nachfolgende Zusammenstellung gibt die verschiedenen hier in Betracht kommenden Grenzwerte:

$r = \infty$	$x = -1$	$z = \pm\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}}$	$y = \pm\frac{1}{2}\sqrt{2}$	$\varphi = 0$
$r = a\varepsilon$	$x = 0$	$z = \pm 1$	$y = \pm k_2$	$\varphi = \delta$
$r = \frac{a\varepsilon}{2}$	$x = +1$	$z = \pm\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}}$	$y = \pm\frac{1}{2}\sqrt{2}$	$\varphi = \alpha$
$r = b_3$	$x = +\sqrt{\varepsilon+1}$	$z = 0$	$y = 0$	$\varphi = -\beta$.

Auf der Bahnstrecke von $r = \infty$ bis $r = a\varepsilon$ (auf welcher φ stets positiv sein muß, also z und demnach auch y positiv zu setzen sind), ergibt das Integral von (12), da x negativ:

$$\varphi = + \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \int\limits_{\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}}}^{z} \frac{dz}{\sqrt{(1-z^2)(1-k_2{}^2 z^2)}} + \int\limits_{\frac{1}{2}\sqrt{2}}^{y} \frac{dy}{\sqrt{1-y^2}}$$

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} F_\eta(\Phi) + \arcsin(\sin\eta \cdot \sin\Phi) - \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} F_\eta(\Psi) - \frac{\pi}{4}, \tag{13}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} z &= \sin\Phi \\ k_2 &= \sin\eta = \sqrt{\frac{\varepsilon+1}{2\varepsilon}} \\ y &= \sin\eta \cdot \sin\Phi \\ \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon+1}} &= \sin\Psi \end{aligned}\right| \tag{13a}$$

Für diese ganze Strecke folgt, für $r = a\varepsilon$, $\Phi = \frac{\pi}{2}$:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}}\left(F_\eta\left(\frac{\pi}{2}\right) - F_\eta(\Psi)\right) + \eta - \frac{\pi}{4}.$$

Für die folgende Strecke, von $r = a\varepsilon$ bis $r = b_1$ (auf welcher der Stetigkeit halber z und y wieder positiv sind) ist x positiv, das Integral von (12) ergibt:

$$\varphi - \delta = -\frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} \int\limits_{1}^{z} \frac{dz}{\sqrt{(1-z^2)(1-k_2{}^2 z^2)}} + \int\limits_{k_2}^{y} \frac{dy}{\sqrt{1-y^2}}$$

$$\left.\begin{aligned} \varphi = -\frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}}\left(F_\eta(\Phi) + F_\eta(\Psi) - 2F_\eta\left(\frac{\pi}{2}\right)\right) \\ + \arcsin(\sin\eta \cdot \sin\Phi) - \frac{\pi}{4} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Daraus ergeben sich die beiden wichtigen Winkel: α, bei welchem die Tangente an die Bahn durch O geht (für $\Phi = \Psi$), und β, der halbe Asymptotenwinkel (für $\Phi = 0$):

$$\alpha = \frac{2}{\sqrt{2\varepsilon}}\left(F_\eta\left(\frac{\pi}{2}\right) - F_\eta(\Psi)\right) \tag{15}$$

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}}\left(F_\eta(\Psi) - 2F_\eta\left(\frac{\pi}{2}\right)\right) + \frac{\pi}{4}. \tag{16}$$

Der halbe Winkel zwischen den beiden, von O aus gezogenen Tangenten, γ (s. Fig. 3), ergibt sich aus

$$\gamma = \beta + \alpha$$

$$\gamma = + \frac{\pi}{4} - \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} F_\eta(\Psi). \tag{17}$$

3.) a positiv, $\varepsilon = 1$.

Dieser Grenzfall kann aus beiden vorigen Fällen hergeleitet werden. Es wird daselbst $k_1 = k_2 = 1$.

Aus (10) sowie aus (11) folgt:

$$d\varphi = \pm\left(\pm \frac{dz}{\sqrt{2}(1-z^2)} - \frac{dz}{\sqrt{1-z^2}}\right). \tag{18}$$

Die Integration von $d\varphi$ von $r = \infty$ $\left(z = \frac{1}{2}\sqrt{2}\right)$ bis $r = b_1$ $= a\,(x = 1)$, bei welcher $\frac{dr}{dt}$ sowie x immer negativ bleiben, ergibt für die Bahnstrecke vom Unendlichen bis zur Erreichung der Kreisbahn mit Radius a:

$$\varphi = +\frac{1}{\sqrt{2}}\int\limits_{\frac{1}{2}\sqrt{2}}^{1}\frac{dz}{1-z^2} + \int\limits_{\frac{1}{2}\sqrt{2}}^{1}\frac{dz}{\sqrt{1-z^2}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left|\lg n\frac{1+z}{1-z}\right|_{\frac{1}{2}\sqrt{2}}^{1} + \frac{\pi}{4}.$$

Das erste Glied rechts wird für die obere Grenze logarithmisch unendlich, d. h. das Elektron nähert sich in unendlich vielen Windungen nach unendlicher Zeit jener Kreisbahn.

Ebenso ergibt die Integration von $r = b_1 = a$, d. h. von dieser Kreisbahn bis zur Periheldistanz $r = b_3 = a(-1 + \sqrt{2})$, unter richtiger Berücksichtigung der Vorzeichen, ein logarithmisch unendliches Glied, so daß das Elektron, wenn es die Kreisbahn nach innen verläßt, wiederum erst nach unendlich vielen Windungen zu der Periheldistanz b_3 gelangt.

Dort bildet es eine kleine, O ausschließende Schleife, der dazu gehörige Winkel γ' ergibt sich durch Integration von (18), von $r = a(-1 + \sqrt{2})$, $x = +\sqrt{2}$, $z = 0$, bis zu $r = \frac{a}{2}$, $x = +1$, $z = \frac{1}{2}\sqrt{2}$, also bei positivem x:

$$\gamma' = -\frac{1}{2\sqrt{2}}\lg n\frac{1+\frac{1}{2}\sqrt{2}}{1-\frac{1}{2}\sqrt{2}} + \frac{\pi}{4}$$

oder auch direkt aus (17), für $\varepsilon = 1$:

$$\gamma' = \frac{\pi}{4} - \frac{1}{\sqrt{2}}F_{\frac{\pi}{2}}\left(\frac{\pi}{4}\right) = 0{,}62323\cdots = 9^0\,17{,}5'\ldots. \tag{19}$$

4.) *a* negativ.

Hier möge unter a der absolute Wert der Strecke a verstanden sein, dann wird aus (9a):

$$x = -\frac{a\varepsilon + r}{r}, \tag{9b}$$

stets negativ.

Ebenso bleibt auch φ negativ, $\frac{dr}{dt}$ ist auf dem ersten Ast ebenfalls negativ, die Vorzeichen sind demnach eindeutig bestimmt. Für die verschiedenen Werte von ε sind dieselben Substitutionen in (9) einzuführen wie bei positivem a.

Für $\varepsilon < 1$ sind die Grenzwerte:

$r = \infty \qquad x = -1 \qquad z = +\frac{1}{2}\sqrt{2} \qquad \varphi = 0$

$r = b_4 = a(1 + \sqrt{1+\varepsilon} \qquad x = -\sqrt{\varepsilon + 1} \qquad z = 0 \qquad \varphi = -\beta.$

a	ε	β	b	γ	r_2	Nr.
+ ∞	0,00	+ 90,0°	∞			1
+ 1,73	0,33	+ 84,0°	3,15			2
+ 1,28	0,60	+ 75,9°	2,11			3
+ 1,03	0,94	+ 41,4°	1,28			4
+ 1,005	0,9903	+ 6,2°	1,10			5
+ 1,0027	0,9945	— 5,3°	1,070			6
+ 1,0003	0,9994	— 49,5°	1,025			7
+ 1,0000	1,0000	—	1,0000 0,4142			8
+ 0,9997	1,0006	—359,6°	0,4143	9,3°	0,5002	9
+ 0,9972	1,0055	—269,9°	0,4150	9,3°	0,5014	10
+ 0,9923	1,0155	—227,5°	0,4166	9,4°	0,5039	11
+ 0,9694	1,0642	—167,4°	0,4235	9,6°	0,516	12
+ 0,817	1.500	— 76,8°	0,474	12,0°	0,613	13
+ 0,707	2,000	— 47,7°	0,518	14,1°	0,707	14
+ 0,500	4,000	— 9,7°	0,568	19,5°	1,000	15
+ 0,354	8,000	+ 10,4°	0,707	24,8°	1,415	16
+ 0,187	28,67	+ 28,9°	0,831	32,9°	2,678	17
+ 0,000	∞	+ 45,0°	1,000	45,0°	∞	18
— 0,187	28,67	+ 57,1°	1,018			19
— 0,707	2,000	+ 75,9°	1,92			20
— 1,000	1,000	+ 80,7°	2,41			21
— 1,29	0,60	+ 81,2°	2,92			22
— 1,73	0,33	+ 86,0°	3,73			23
— ∞	0,00	+ 90,0°	∞			24

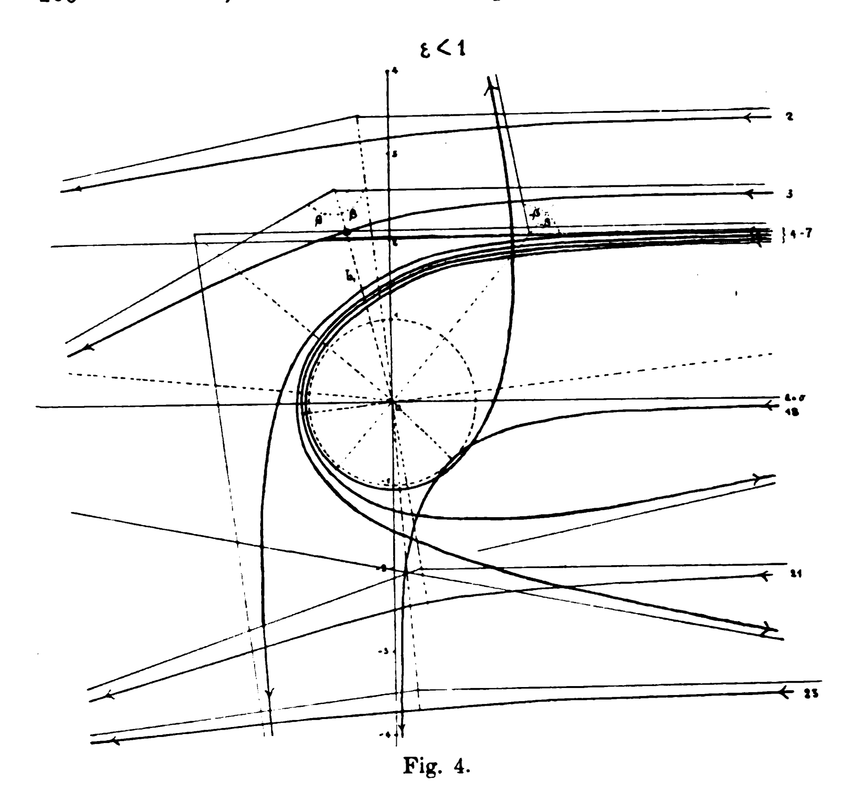


Fig. 4.

Aus (11) folgt, für $\Phi = 0$:

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon + 1}} F_\vartheta \left(\frac{\pi}{4}\right) + \frac{\pi}{4} \,. \tag{20}$$

Für $\varepsilon > 1$ werden die Grenzwerte:

$r = \infty \quad x = -1 \qquad z = +\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1}} \qquad y = \frac{1}{2}\sqrt{2} \quad \varphi = 0$

$r = b_4 \quad x = -\sqrt{\varepsilon + 1} \quad z = 0 \qquad y = 0 \qquad \varphi = -\beta.$

Aus (13) folgt, für $\Phi = 0$:

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{2\varepsilon}} F_\eta (\Psi) + \frac{\pi}{4} \,. \tag{21}$$

Für $\varepsilon = 1$ ergibt sich:

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{2}} F_{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{\pi}{4}\right) + \frac{\pi}{4} \,. \tag{22}$$

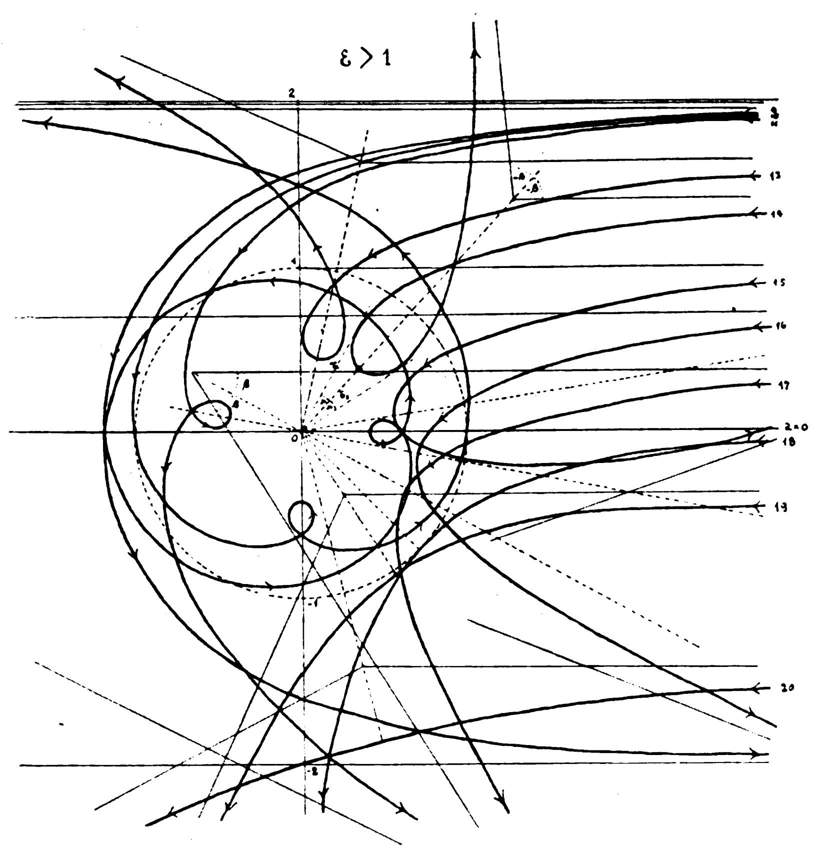


Fig. 5.

Auf Grund dieser Gleichungen (11) bis (22) sind im folgenden einige Werte berechnet und an Hand der Berechnungen die Bahnen angenähert gezeichnet worden.

Dieselben beziehen sich auf gleichartige Elektronen, die alle aus dem Unendlichen mit gleicher Geschwindigkeit v $\left(\frac{K}{v} = c^2\right.$ wird eins gesetzt) in paralleler Richtung, aber mit verschiedenen Abständen $2a$ von O herkommen. Die Tabelle enthält außer diesem halben Abstand a die Größe $\varepsilon = \frac{c^2}{a^2} = \frac{1}{a^2}$, den halben Asymptotenwinkel β, die Perihel-

distanz b (b_1 bzw. b_3 bzw. b_4) und für positive a und $\varepsilon > 1$ auch noch den halben Winkel γ zwischen den von O gezogenen Tangenten, sowie die Länge r_2 derselben (für die Konstruktion der Bahnen wurde auch noch der Winkel δ und der dazu gehörige Radius r_1 verwendet).

Die Werte von a (bzw. ε) wurden so gewählt, daß einerseits möglichst verschiedenartige Bahnen erhalten wurden, und daß andererseits die Berechnung nicht zu kompliziert wurde; dies erklärt die scheinbar willkürliche Wahl jener Werte.

Es ist ersichtlich, daß die Bahnen, welche das Zentrum ein- oder mehreremal umschlingen, innerhalb eines sehr engen Bereiches von a liegen (etwa innerhalb 1,003 und 0,980). Bei abnehmendem a bilden die Bahnen eine das Zentrum O ausschließende Schleife, bis a etwas kleiner als 0,5 geworden ist.

Eine weitere Diskussion der Resultate ist unnötig, da Tabellen und Figuren genügend Aufschluß geben. Figur 4 enthält die Bahnen für $\varepsilon < 1$, Figur 5 diejenigen für $\varepsilon > 1$, im doppelten Maßstab der Figur 4.

Bern, im April 1908.

(Eingegangen 24. April 1909.)

Über die Lösung der Bindung von Valenzelektronen durch Stoß.

Von **J. Stark.**

§ 1. Prinzipien.

Im nachstehenden werden erstens die Erscheinung der Lösung von Valenzelektronen und die Erscheinung der Lichtemission durch Stoß auf ein gemeinsames Prinzip zurückgeführt, zweitens wird auf die Analogie der über beide Erscheinungen bekannt gewordenen Tatsachen hingewiesen, drittens wird eine Erklärung einer Gruppe von katalytischen Wirkungen gegeben.

Seit langer Zeit ist man an die Vorstellung gewöhnt, daß zwei chemisch verbundene Atome durch den Stoß eines Moleküls voneinander getrennt oder dissoziiert werden können. Das Studium der elektrischen Erscheinungen in Gasen hat uns mit der Tatsache bekannt gemacht,

daß von einem chemischen Atom durch den Stoß eines schnellen negativen oder positiven Ions (Kathoden- oder Kanalstrahls) ein negatives Elektron abgetrennt werden kann.

In der speziellen von mir aufgestellten Valenzhypothese[1]) wird angenommen, daß an der Oberfläche der chemischen Atome an bestimmten Stellen gegenüber ausgedehnten positiven Sphären negative Elektronen (Valenzelektronen) sitzen, welche die Bindung des eigenen Atoms an ein zweites Atom dadurch bewirken, daß sie einen Teil ihrer Kraftlinien an positive Sphären des zweiten Atoms heften. In diesem Falle heißt das Valenzelektron gesättigt; die bei der Sättigung frei werdende Energie sei V_g; bei der Lösung der Bindung, also bei der chemischen Dissoziation, muß an dem einzelnen gesättigten Valenzelektron die Arbeit V_g geleistet werden. Bleibt das Elektron nur an positive Sphären des eigenen Atoms geheftet, so heißt es ungesättigt. Das ungesättigte Elektron kann von seinem Atom abgetrennt werden, indem an ihm die Arbeit V_u geleistet wird; dadurch entsteht ein positives und ein negatives Ion.

Auf Grund dieser Valenzhypothese stellen sich die chemische Dissoziation und die Ionisierung als zwei Spezialfälle der Erscheinung der Lösung der Bindung von Valenzelektronen dar.

In neuerer Zeit sind eine Reihe von Fällen bekannt geworden, in denen chemische Dissoziationen durch den Stoß von Kathoden- und Kanalstrahlen bewirkt werden. Andererseits ist es durch W. Wiens[2]) Untersuchungen wahrscheinlich geworden, daß auch neutrale Atome durch ihren Stoß Ionisierung herbeizuführen vermögen. Es erscheint darum gerechtfertigt, die verschiedenen Arten stoßender Teilchen (neutrales Atom oder Molekül, positives oder negatives Atom oder Molekül, negatives Elektron) unter der Bezeichnung materielles Teilchen zusammenzufassen.

Aus der atomistischen Lokalisierung der Bindungsenergie auf Valenzelektronen und aus der molekularen Konstitution der Materie ergibt sich direkt die Folgerung, daß die kinetische Energie zweier zusammenstoßender materieller Teilchen ein Valenzelektron nur dann aus seiner Bindung durch Stoß zu lösen vermag, wenn sie größer als die Bindungsenergie des Valenzelektrons ist. Hierbei kann das Teilchen, welches das

1) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 124, 1908; Phys. Zeitschr. **9**, 85, 1908.

2) W. Wien, Münch. Ber. **38**, 55, 1908.

Valenzelektron trägt, allein in Ruhe oder allein in Bewegung sein oder es können beide Teilchen gleichzeitig kinetische Energie besitzen. Ob der Schwellenwert der kinetischen molekularen Energie für Lösung der Bindung eines Valenzelektrons durch Stoß gleich oder größer als dessen Bindungsenergie ist, ob er abhängt von der spezifischen Art des stoßenden Teilchens und des Valenzelektrons, diese Fragen hat die Erfahrung zu beantworten. Für den speziellen Fall der Ionisierung durch Ionenstoß (Kathoden- und Kanalstrahlen) ist die Antwort bereits experimentell festgestellt worden. Aus ihr wird im nachstehenden ein Analogieschluß gezogen werden auf die Verhältnisse bei der chemischen Dissoziation auf Grund der beiden Erscheinungen gemeinsamen Basis. Um diesem Analogieschluß Gewicht zu verleihen, sei indes zuvor die Erscheinung der Lösung der Bindung von Valenzelektronen zusammen mit der Erscheinung der Lichtemission infolge von Stoß unter dem noch allgemeineren Gesichtspunkt der Lichtquantenhypothese betrachtet und die bisher über die Erregung der Lichtemission durch Stoß ermittelten Tatsachen in Parallele gestellt zu den Erfahrungen über die Ionisierung durch Stoß.

Wie an die Vorstellung der Dissoziation durch Stoß, so ist man seit langer Zeit auch an die Vorstellung gewöhnt, daß ein materielles Teilchen durch den Zusammenstoß mit einem anderen zur Lichtemission veranlaßt werden kann. In neuerer Zeit ist diese Vorstellung dahin spezialisiert worden, daß als elementares Zentrum der Lichtemission ein negatives Elektron angenommen wird, welches mit dem zusammenstoßenden materiellen Teilchen gekoppelt ist und durch den Zusammenstoß beschleunigt wird. Das lichtemittierende Teilchen kann hierbei in Ruhe sein und von einem anderen Teilchen gestoßen werden oder es kann selbst kinetische Energie besitzen und ein anderes Teilchen stoßen. Das beschleunigte, an das Atom oder Molekül gekoppelte Elektron kann ein Ringelektron [1]) sein und dann eine Serienlinie emittieren oder es kann ein Valenzelektron sein und somit eine Bandenlinie emittieren. In beiden Fällen kann man auf den Vorgang der Lichtemission durch das einzelne Elektron die Lichtquantenhypothese anwenden; nach dieser nimmt das durch den Stoß beschleunigte Elektron ein ganzes Vielfaches des Energiequantums hn auf, wo $h = 6{,}5 \cdot 10^{-27}$ erg sec das Plancksche Wirkungselement, n die Frequenz des Elektrons (Resonators) ist; ebenso erfolgt die Abgabe von Energie durch das Elektron, z. B. in Form von Lichtenergie, nur in ganzen

1) Vergl. J. Stark, Phys. Zeitschr. **8**, 881, 1907; **9**, 85, 1908.

Vielfachen von hn. Solange die kinetische Energie zweier zusammenstoßender materieller Teilchen $\left(e_k = \frac{1}{2} m v^2\right)$ kleiner ist als hn, kann sie nicht durch ein schwingendes Elektron von der Frequenz n aufgenommen werden; die Erregung der Lichtemission von der Frequenz n durch den Stoß eines materiellen Teilchens kann somit nur oberhalb eines bestimmten Schwellenwertes der stoßenden kinetischen Energie erfolgen. Ob dieser Schwellenwert gleich oder größer ist als hn, ob er abhängt von der spezifischen Natur der stoßenden Teilchen und des beschleunigten Elektrons, diese Fragen hat auch hier wieder, wie im Falle der Lösung der Bindung von Valenzelektronen durch Stoß, die Erfahrung zu beantworten.

Die Lösung der Bindung von Valenzelektronen unter Schaffung der potentiellen Energie V_g bzw. V_u aus stoßender kinetischer Energie e_k kann nun als Spezialfall der allgemeinen Erscheinung betrachtet werden, daß ein Elektron (Resonator) aus stoßender kinetischer Energie in seine Frequenz n die elektromagnetische Energie zhn aufnimmt. Ist nämlich das Elektron ein Valenzelektron und ist die in einer seiner möglichen Frequenzen aufgenommene Energie zhn gleich oder größer als seine Bindungsenergie V, so wird es aus seiner Bindung gelöst und ein Teil der Energiemenge zhn verharrt in der potentiellen Form V, die Differenz $zhn - V$ erscheint als kinetische Energie der wirkenden materiellen Teilchen.

Die spezielle Erscheinung der Lichtemission in einer Serienlinie infolge von Stoß und die spezielle Erscheinung der Lösung der Bindung von Valenzelektronen infolge von Stoß haben das Prinzip gemeinsam, daß an einem Elektron stoßende kinetische Energie eines materiellen Teilchens in elektromagnetische Energie des Elektrons gemäß dem Quantengesetz verwandelt wird. Dies ist der Grund, warum die bis jetzt über beide Erscheinungen bekannt gewordenen Tatsachen ganz analog sind.

§ 2. Erfahrungen über die Ionisierung und über die Lichtemission in einer Serienlinie infolge des Stoßes elektrischer Strahlen.

Die in der nachstehenden Tabelle zusammengestellten Erfahrungen sind an den zitierten Orten ausführlich beschrieben; es genügt daher der Hinweis auf diese. Nur hinsichtlich der Deutung des normalen Kathodenfalls vertrete ich hier eine gegen früher modifizierte Auf-

Art des stoßenden Teilchens	Abtrennung eines Valenzelektrons von d. Bindungsenergie V durch Stoß (Ionisierung)[1].	Lichtemission durch Stoß in einer Frequenz n des Linienspektrums[2].
Kathodenstrahl (negativer Strahl, Elektronenstrahl): $\frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}} = \frac{e}{m} =$ $1{,}7 \cdot 10^7 \, \text{cm}^{\frac{1}{2}} \, \text{g}^{-\frac{1}{2}}$	1. Die Ionisierung erfolgt erst oberhalb eines Schwellenwertes der kinetischen Energie e'_n, gemäß der Relation $\beta' e_n' = V$. 2. Die Größe e_n' und somit der Wirkungsgrad β' hängt ab von der speziellen Bindung des abzutrennenden Elektrons. 3. Die Größenordnung von e_n' beträgt $3 \cdot 10^{-7}$ erg. Die Größenordnung von β' beträgt 0,3.	1. Die Lichtemission beginnt erst oberhalb eines Schwellenwertes der kinetischen Energie e_n, gemäß der Relation $\beta e_n = h n$. 2. Die Größe e_n und somit der Wirkungsgrad β hängt ab von der speziellen Linienart. 3. Die Größenordnung von e_n beträgt $3 \cdot 10^{-7}$ erg. Die Größenordnung von β beträgt 0,3.
Kanalstrahl (positiver Strahl, Atomstrahl): $\frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}} = \frac{e}{m} \geqq$ $9{,}5 \cdot 10^3 \, \text{cm}^{\frac{1}{2}} \, \text{g}^{-\frac{1}{2}}$	1. Die Ionisierung erfolgt erst oberhalb eines Schwellenwertes der kinetischen Energie e_p', gemäß der Relation $\alpha' e_p' = V$. 2. Die Größe e_p' und somit der Wirkungsgrad α' hängt ab von der speziellen Bindung des abzutrennenden Elektrons. 3. Die Größenordnung von e_p' beträgt $3 \cdot 10^{-6}$ erg. Die Größenordnung von α' beträgt 0,03.	1. Die Lichtemission beginnt erst oberhalb eines Schwellenwertes der kinetischen Energie e_p, gemäß der Relation $\alpha e_p = hn$. 2. Die Größe e_p und somit der Wirkungsgrad α hängt ab von der speziellen Linienart. 3. Die Größenordnung von e_p beträgt $3 \cdot 10^{-6}$ erg. Die Größenordnung von α beträgt 0,03.

fassung. Nach meiner früheren Ansicht erfolgte die Ionisierung durch den Stoß von Kanalstrahlen, welche den normalen Kathodenfall durchlaufen haben, noch im Gas an Gasmolekülen unmittelbar an der Oberfläche der Kathode. Nunmehr gebe ich indes der zweiten möglichen

1) Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl., IV. Bd., S. 465.
2) J. Stark, Phys. Zeitschr. 8, 913, 1907; 9, 767, 1908.

Ansicht den Vorzug, daß die Ionisierung an einem Metallatom in der Oberfläche der Kathode erfolgt.

Aus den Einzelerfahrungen der vorstehenden Tabelle läßt sich folgender allgemeine Satz ableiten. Die Verwandlung von kinetischer Energie zweier zusammenstoßender materieller Teilchen in elektromagnetische Energie eines gebundenen Elektrons ist nur möglich, wenn die kinetische Energie e_k einen bestimmten Schwellenwert überschritten hat, wenn also $\alpha e_k \geqq hn$ bzw. $\alpha' e_k \geqq V$ geworden; der Wirkungsgrad α bzw. α' der Energietransformation ist kleiner als 1 und hängt ab von der Art der zusammenstoßenden Teilchen. Der Wirkungsgrad der Energietransformation $e_k \longrightarrow hn$ bzw. $e_k \longrightarrow V$ ist für ein stoßendes negatives Elektron (Kathodenstrahl) beträchtlich größer als für ein stoßendes positives Atomion (Kanalstrahl); der Grund dieser großen Differenz wurde bereits an einer früheren Stelle[1]) aus der großen Differenz der Massen der zwei stoßenden Teilchen hergeleitet.

Auf Grund der oben gewählten prinzipiellen Basis mag hier noch ein gemeinsamer Charakter der Abtrennung von Valenzelektronen durch stoßende Kathodenstrahlen und der Abtrennung durch stoßende Kanalstrahlen abgeleitet werden. Es sei n_a die größte Frequenz der Valenzelektronen eines Elements, V ihre potentielle Energie in bezug auf ihre Bindungsstellen. Es gilt dann für die Abtrennung der Valenzelektronen und ihr Auftreten in der Form sekundärer Kathodenstrahlen das Gesetz $\alpha' e_k = z\, h\, n_a = V + e_s$ bzw. $\beta' e'_k = z\, h\, n_a = V + e_s$, wo α' der Wirkungsgrad des Stoßes der Kanalstrahlen, β' derjenige des Stoßes der Kathodenstrahlen, e_s die kinetische Energie der sekundären Kathodenstrahlen ist. Wie man sieht, gilt für beide Fälle $e_s = z h n_a - V$. Ist in beiden die vorkommende größte ganze Zahl z die gleiche, dann ist in beiden Fällen die maximale Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen dieselbe; kommen in beiden Fällen die möglichen Werte $z = 1$, $z = 2$, $z = 3$ usw. gleich oft vor, so ist auch die Geschwindigkeitsverteilung der sekundären Strahlenmenge die gleiche. Diese theoretische Folgerung wird bestätigt durch eine Beobachtung Füchtbauers[2]); er fand nämlich, daß die Geschwindigkeitsverteilung der sekundären Kathodenstrahlen seitens eines Metalls im Falle stoßender

---

1) J. Stark, Winkelmanns Handbuch d. Physik, 2. Aufl., IV. Bd. S. 467.

2) Chr. Füchtbauer, Phys. Zeitschr. 7, 748, 1906.

schneller Kanalstrahlen und im Falle stoßender schneller Kathodenstrahlen angenähert gleich war und auch wenig variierte mit der Geschwindigkeit der stoßenden materiellen Strahlen.

Unter dem hier gewählten theoretischen Gesichtspunkt erscheint es besonders interessant, die Emission sekundärer Kathodenstrahlen für den Fall zu untersuchen, daß die kinetische Energie der stoßenden Kathoden- oder Kanalstrahlen ausgehend von Null allmählich zu größeren Werten ansteigt. Es muß in diesem Falle beim Überschreiten eines bestimmten Schwellenwertes die sekundäre Emission abrupt einsetzen und als maximale sekundäre Geschwindigkeit der Wert $\frac{2}{m}\sqrt{h\,n_a - V}$ auftreten; bei weiterer Steigerung der stoßenden kinetischen Energie muß bei einem bestimmten Wert derselben plötzlich die maximale sekundäre Geschwindigkeit $\frac{2}{m}\sqrt{2h\,n_a - V}$ auftreten usw. Hierbei ist freilich angenommen, daß nur eine Art von Valenzelektronen durch Stoß zur Emission gebracht wird; wenn mehrere Werte von n_a und V in Betracht zu ziehen sind, dann resultieren kompliziertere Verhältnisse in der Geschwindigkeitsverteilung der sekundären Kathodenstrahlen.

§ 3. Chemische Dissoziation durch Stoß, Katalyse.

Wie oben dargelegt wurde, stellen die Ionisierung (Abtrennung eines Valenzelektrons von seinem Atom) und die chemische Dissoziation (Lösung von Valenzelektronen aus der Bindung an fremde Atome) im Prinzip dieselbe Erscheinung dar. Wir dürfen darum erwarten, daß sie denselben allgemeinen Gesetzen folgen und daß die Einzelfälle der chemischen Dissoziation ganz analog den Einzelfällen der Ionisierung sein werden.

Die Bindungsenergie V_g gesättigter Valenzelektronen ist im allgemeinen kleiner als diejenige V_u ungesättigter Valenzelektronen[1]; andererseits wird aber die Bindung in einem Molekül gleichzeitig mindestens durch zwei Valenzelektronen bewirkt. Durch diese Differenz werden zwar quantitative, aber keine qualitativen Unterschiede in den Erscheinungen der Ionisierung und der chemischen Dissoziation durch Stoß bedingt werden. Wir können darum mit großer Sicherheit folgende Analogieschlüsse ziehen. Die Dissoziation eines chemischen Moleküls, also die Lösung der Bindung von gesät-

1) J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. 5, 124, 1908.

tigten Valenzelektronen eines Moleküls durch den Zusammenstoß mit einem anderen materiellen Teilchen kann nur oberhalb eines Schwellenwertes der stoßenden kinetischen Energie e_0 erfolgen, gemäß der Relation $\alpha e_0 = \Sigma V_g$, wo α der Wirkungsgrad der Energietransformation, ΣV_g die Summe der Bindungsenergien der gelösten, zuvor gesättigten Valenzelektronen ist. Der Wirkungsgrad α der Energietransformation $e_k \longrightarrow \Sigma V_g$ ist abhängig von der speziellen Natur der zwei zusammenstoßenden materiellen Teilchen, oder die Dissoziation eines und desselben chemischen Moleküls konsumiert zwar immer dieselbe Menge kinetischer Energie, hat aber für verschiedene Arten stoßender Teilchen einen um so kleineren Schwellenwert der kinetischen Energie zur Voraussetzung, je größer der Wirkungsgrad des Stoßes des betreffenden Teilchens ist.

Der einfachste Spezialfall der chemischen Dissoziation durch den Stoß materieller Teilchen ist die Dissoziation durch positive und negative elektrische Teilchen (Kanal- und Kathodenstrahlen). Dieser Fall ist deswegen einfach, weil er insofern einen geordneten Vorgang darstellt, als die Richtung der stoßenden Strahlen bestimmt und ihre kinetische Energie zwischen gewisse Grenzen gelegt ist. Die kinetische Energie der Kathoden- und Kanalstrahlen kann in verdünnten Gasen so groß gemacht werden, daß durch ihren Stoß auch die festesten Bindungen in Molekülen gelöst werden können; und es ist darum zu erwarten, daß in vielleicht nicht ferner Zukunft die wissenschaftliche wie die technische Chemie von jenem stärksten Dissoziationsmittel in vielen Einzelfällen Gebrauch machen werden. Soweit über die chemische Dissoziation durch schnelle Kathoden- und Kanalstrahlen [1]), so auch durch β- und α-Strahlen [2]), zufällige qualitative Erfahrungen vorliegen, wissen wir, daß in der Tat durch sie alle bis jetzt ihnen exponierten chemischen Verbindungen dissoziiert werden.

Auch die chemischen Wirkungen der sogenannten stillen Entladung in Gasen, welche von Warburg und seinen Schülern bereits weitgehend analysiert worden sind, kommen durch den Stoß der langsamen Kathodenstrahlen zustande, welche in gewissen Teilen der Entladung (Spitzen-, Glimmstrom) auftreten. Durch den Stoß wird das zusammengesetzte Gasmolekül (z. B. O_2) in Komponenten (z. B. O und O) zersetzt, diese können darauf in chemische Reaktion treten und entweder

1) Vergl. S. Kinoshita, Phys. Zeitschr. **7**, 564, 1906.

2) Vergl. W. Ramsay, Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 235, 1908.

die alte Verbindung oder eine neue Verbindung (z. B. O_3) bilden. Gerät die neugebildete Verbindung in das Gebiet der elektrischen Strahlen, so unterliegt sie ebenfalls deren dissoziierender Wirkung; es stellt sich dann zwischen den verschiedenen möglichen Arten der Verbindung der elementaren Komponenten im Gasraum ein Gleichgewicht her. Dieses entspricht natürlich nicht einer Temperatur im gewöhnlichen Sinne.

Besonderes Interesse dürfte das Studium der chemischen Dissoziation durch den Stoß von elektrischen Strahlen für den Fall bieten, daß die kinetische Energie der Strahlen, ausgehend von Null bis zu dem Schwellenwert, gesteigert wird, oberhalb dessen nach der Theorie die Dissoziation eintritt.

Der zweite Spezialfall der chemischen Dissoziation durch Stoß ist die thermische Dissoziation oder die Dissoziation durch den Stoß ungeordnet bewegter materieller Teilchen im thermodynamischen Zustand, welcher durch die Angabe einer Temperatur charakterisiert wird. In ihm herrscht Unordnung hinsichtlich der Richtung und der Größe der molekularen Geschwindigkeiten; die in der Volumeneinheit vorkommende Zahl einer molekularen kinetischen Energiemenge ist gemäß dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz für den gasförmigen Zustand eine Funktion der absoluten Temperatur und des betreffenden Energiequantums. Es sei bei der absoluten Temperatur T n_1 die Anzahl gleichartiger materieller Teilchen in der Volumeneinheit, deren kinetische Energie größer als e_1 ist, N_1 sei die Gesamtzahl gleichartiger materieller Teilchen in der Volumeneinheit. Es gilt dann $n_1 = N_1\, f(e_1, T)$. Die Funktion $f(e_1, T)$ ist unabhängig von der Art materieller Teilchen. e_1 sei nun der Schwellenwert kinetischer Energie, welcher überschritten sein muß, wenn der Stoß der Teilchenart (1) eine bestimmte chemische Dissoziation von dem Energiewert ΣV_g hervorbringen soll, gemäß der Relation $\alpha_1 e_1 = \Sigma V_g$. Die Zahl der in der Volumeneinheit in der Zeiteinheit vorkommenden Dissoziationen ist dann proportional $n_1 = N_1\, f(e_1, T) = N_1\, f\left(\frac{\Sigma V_g}{\alpha_1}, T\right)$ und somit um so größer, je höher die absolute Temperatur und je kleiner der Energiewert der Dissoziation ist, da für große Werte von $\frac{V}{\alpha \varkappa T}$ (vergl. u.) der Differentialquotient $\frac{\partial f}{\partial T}$ positives, $\frac{\partial f}{\partial \Sigma V_g}$ negatives Vorzeichen hat. Diese Folgerungen stehen im Einklang mit bekannten Erfahrungen der Chemie und bedürfen keiner weiteren Begründung.

Nachdem Moleküle einer Art (ΣV_g) durch den Stoß thermisch ungeordnet bewegter materieller Teilchen dissoziiert sind, können die Dissoziationskomponenten relativ zueinander oder zu einer anderen anwesenden Molekülart in Reaktion treten und entweder Moleküle alter Art oder auch Moleküle neuer Art bilden. Von den in dieser Hinsicht möglichen Spezialfällen fassen wir folgenden allein ins Auge. In der Volumeneinheit mögen gleichzeitig verschiedene Teilchenarten vorkommen, alle sollen die chemische Dissoziation einer Molekülart mit dem Index d von dem Energiewert ΣV_{gd} zu bewirken vermögen, so auch die Teilchenart mit dem Index k; indes soll die letztere Teilchenart nicht in chemische Reaktion mit Dissoziationskomponenten treten. Es gilt dann

$$\frac{d n_d}{d t} = k_1 f\left(\frac{\Sigma V_{gd}}{\alpha_{1d}}, T\right) + k_2 f\left(\frac{\Sigma V_{gd}}{\alpha_{2d}}, T\right) \cdots + k_k f\left(\frac{\Sigma V_{gd}}{\alpha_{kd}}, T\right).$$

Die Geschwindigkeit, mit der die Bildung der neuen Molekülart erfolgt, nimmt ihrerseits wieder mit der Dissoziationsgeschwindigkeit $\frac{d n_d}{d t}$ zu. Wie man hieraus ohne weiteres ersieht, kann eine Teilchenart (k), welche gar nicht an einer Neubildung partizipiert, die Reaktionsgeschwindigkeit in dem System vergrößern, und zwar wird sie dieselbe bei gleicher Teilchenzahl um so mehr vergrößern, je größer der Wirkungsgrad α_{kd} ihres Stoßes relativ zur Molekülart (d) ist. Die hier theoretisch abgeleitete Erscheinung, daß ein Stoff als fremder Zusatz in einem Gemisch chemisch aufeinander reagierender Moleküle die Reaktionsgeschwindigkeit vergrößert, ohne selbst in den sich neubildenden Molekülverband einzutreten, ist bereits in vielen Einzelfällen beobachtet und Katalyse genannt worden.

Die Erklärung, welche im vorstehenden von der Katalyse gegeben wurde, dürfte zwar in vielen, aber nicht in allen Fällen zutreffen, auf welche man das Wort Katalyse angewendet hat. Es ist sehr wohl möglich, daß in gewissen Fällen, die Bildung einer neuen Molekülart nicht durch Steigerung der Zahl der Dissoziationen, sondern dadurch beschleunigt wird, daß die Zahl der Wiedervereinigungen der Dissoziationsprodukte zu der alten Molekülart durch die Bildung einer Zwischenverbindung mit dem Katalysator verringert wird, wobei die Zwischenverbindung selbst wenig stabil ist und die Dissoziationsprodukte beim Zerfall zur Bildung der neuen Molekülart wieder abgibt. Es muß Sache der speziellen Untersuchung jedes Einzelfalles von Katalyse sein, ob die Erhöhung einer Reaktionsgeschwindigkeit ihren Grund hat in einer Ver-

mehrung der Zahl der ihr vorausgehenden Dissoziationen oder in einer Verminderung der Zahl der Wiedervereinigungen infolge Bildung labiler Zwischenverbindungen.

Anhang.

Der Übersichtlichkeit halber wurde oben die Funktion $f(e, T)$ nicht abgeleitet. Ihre quantitative Diskussion sei nunmehr für den Fall des gasförmigen Zustandes nachgetragen.

Ist N die Anzahl der Moleküle von der Masse m in der Volumeneinheit, hat sich zwischen ihnen ein thermodynamischer Verteilungszustand von der absoluten Temperatur T hergestellt, so ist die Anzahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit absolut genommen zwischen den Grenzen v_0 und c (Lichtgeschwindigkeit) liegt, gemäß dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz

$$n = 8\pi N \left(\frac{m}{2\pi\varkappa T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{v_0}^{c} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2\varkappa T}} dv. \tag{I}$$

Die Größe $\varkappa = 1{,}35 \cdot 10^{-16}$ erg/grad^{-1} ist die bekannte Konstante der Definitionsgleichung $\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}\varkappa T$. Nimmt man an, daß $\frac{m}{2} v_0{}^2$ groß ist gegen $\varkappa T$, so erhält man für das obige Integral[1]) in erster Annäherung den Wert

$$n = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{m v_0{}^2}{2\varkappa T}}\, e^{-\frac{m v_0{}^2}{2\varkappa T}}. \tag{II}$$

Führt man in (II) für die molekulare kinetische Energie $\frac{m v_0{}^2}{2}$, durch deren partielle Transformation die Dissoziationsarbeit V geleistet werden soll, gemäß der Relation $\alpha \frac{m}{2} v_0{}^2 = V$ den Wert $\frac{V}{\alpha}$ ein, so ergibt sich der Ausdruck

$$n = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{V}{\alpha\varkappa T}}\, e^{-\frac{V}{\alpha\varkappa T}}. \tag{III}$$

---

1) Die Auswertung des Integrals verdanke ich Herrn O. Blumenthal. Er hat auch über die Genauigkeit der Annäherung eine Berechnung angestellt und findet, daß für $\sqrt{\frac{m v_0{}^2}{2\varkappa T}} = 10{,}7$ der Wert von (II) nur bis auf 0,5 Proz. zu klein ist; bei Berücksichtigung des nächsten Gliedes der Reihenentwicklung würde die Genauigkeit auf 0,01 Proz. für jenen Zahlenwert steigen.

Von dem Werte von n hängt nach unserer Theorie die Anzahl der vorkommenden Dissoziationen (V) ab und die Anzahl der durch diese bedingten Reaktionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist darum um so größer, je größer n, also je kleiner die Dissoziationsarbeit V und je höher die absolute Temperatur T ist; in der Tat stellen sich chemische Gleichgewichte um so schneller ein, je höher die Temperatur im reagierenden System ist und je kleiner die zur Erreichung des Gleichgewichtes notwendigen Dissoziationsarbeiten sind. Geht man z. B. aus von einem Überschuß von O_3 bez. einem Überschuß von O_2 und $2H_2$, so wird bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht zwischen O_3 und O_2 schneller erreicht als das Gleichgewicht zwischen O_2, $2H_2$ und H_2O, weil die Dissoziationsarbeit von O_3 kleiner ist als diejenige von O_2.

Ferner hängt, wie man aus (III) ersieht, die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich ab von dem Wirkungsgrad α des Stoßes einer Molekülart; sie ist um so größer, je größer α ist. Ist bei einer bestimmten Temperatur in einem System kein chemisches Gleichgewicht vorhanden, so kann die Einstellung desselben beschleunigt werden durch den Zusatz einer Teilchenart, deren dissoziierender Stoß in bezug auf die für das Gleichgewicht zu dissoziierenden Moleküle einen großen Wirkungsgrad α hat. Der Zusatz eines solchen Katalysators ist hinsichtlich der Dissoziationsbeschleunigung äquivalent einer Erhöhung der Temperatur oder einer Verkleinerung der Dissoziationsarbeit. Der Umstand, daß in (III) der Wirkungsgrad α als Exponent von e vorkommt, hat zur Folge, daß schon kleine Variationen von α große Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen, wie aus dem nachstehenden rechnerischen Beispiel zu ersehen ist.

Die Dissoziation eines g-Moleküls konsumiere 6200 g cal; die Zahl der Moleküle im g-Molekül sei zu $6{,}2 \cdot 10^{23}$ angenommen; es ist dann die Dissoziationsarbeit des Moleküls

$$V = \frac{6200 \cdot 4{,}2 \cdot 10^{7}}{6{,}2 \cdot 10^{23}} = 4{,}2 \cdot 10^{-13} \text{ erg.}$$

Der Wirkungsgrad des Stoßes der zu dissoziierenden Moleküle selbst sei $\alpha = 10^{-1}$. Dann beträgt bei der absoluten Temperatur $T = 300^0$ die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren kinetische Energie größer als der Schwellenwert $4{,}2 \cdot 10^{-12}$ erg ist, gemäß (III)

$$n = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{4{,}2 \cdot 10^{-12}}{1{,}35 \cdot 10^{-16} \cdot 300}}\, e^{-\frac{4{,}2 \,.\, 10^{12}}{1{,}35 \,.\, 10^{-16} \,.\, 300}} =$$

$$= N \frac{4}{\sqrt{\pi}} \, 6{,}9 \cdot 10^{-45}.$$

Kommen also in einer gewissen Zeit in der Volumeneinheit 10^{45} Zusammenstöße der N-Moleküle vor, so liefern hiervon rund nur 7 kinetische Energiequanten, die größer sind als $4{,}2 \cdot 10^{-12}$ erg. Würde unter sonst gleichen Umständen der Wirkungsgrad von 10^{-1} auf $5 \cdot 10^{-1}$ erhöht, so würde die Zahl der Moleküle, deren kinetische Energie zur Dissoziation ausreicht, auf mehr als $n = N \frac{4}{\sqrt{\pi}} 4{,}7 \cdot 10^{-9}$ steigen; es würden also in der gleichen Zeit 10^{45} Zusammenstöße mehr als $5 \cdot 10^{36}$ kinetische Energiequanten liefern, welche die Dissoziation durch Stoß zu bewirken vermögen.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß sich die vorstehenden Ausführungen über die chemische Dissoziation durch Stoß ohne weiteres übertragen lassen auf die Ionisierung durch hohe Temperatur oder „die thermische Ionisierung". Es ist in den obigen Gleichungen lediglich die Dissoziationsarbeit V_g zu ersetzen durch Ionenenergie V_u bez. V_o, also durch die Bindungsenergie des ungesättigten bez. gelockerten Valenzelektrons; ungesättigte Valenzelektronen kommen z. B. in Betracht in einatomigen Metalldämpfen, gelockerte Valenzelektronen[1]) in den Dämpfen von Benzol, Naphthalin oder Anthrazen. Unter sonst gleichen Umständen ist gemäß dem Vorstehenden die thermische Ionisation eines Dampfes um so größer, je kleiner V_u bez. V_o ist, und zwar bedingen bei mäßigen Temperaturen (300—1000° absolut) kleine Differenzen dieser Werte für verschiedene Dämpfe sehr große Differenzen der thermischen Ionisationen.

---

1) Vergl. J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. El. **5**, 138, 1908.

Aachen, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, April 1909.

(Eingegangen 18. Mai 1909.)

Berichte.

Über chemische Reaktionen, welche durch die stille Entladung in gasförmigen Körpern herbeigeführt werden.

Von **E. Warburg.**

Literaturnachweis.

I. Ozonbildung durch stille Entladung.

1. Th. Andrews and P. G. Tait, On the volumetric relations of ozone and the action of the electric discharge on oxygen and other gases. Phil. Trans. **150**, 117, 1860.
2. M. Berthelot, Formation de l'ozone sous l'influence des faibles tensions électriques. Ann. chim. et phys. (5) **12**, 453, 1877.
3. E. Bichat et A. Guntz, Étude sur la production de l'ozone par les décharges électriques. Ann. chim. et phys. (6) **19**, 135, 1890.
4. J. P. Cermak, Über den Gleichgewichtspunkt zwischen der ozonbildenden und der ozonzerstörenden Wirkung der Spitzenentladung im Sauerstoff. Diss. Berlin 1906.
5. Chaumat, Les progrès récents de l'électrochimie. Bull. séances de la soc. française de physique 1905, S. 115.
6. A. Chassy, Influence de la pression et de la forme de la décharge sur la formation de l'ozone. C. R. **143**, 220, 1906.
7. C. Engler, Historisch-kritische Studien über das Ozon. Leopoldina Heft XV. Halle 1879. Enthält auch die ältere Literatur.
8. G. Erlwein, Einzelanlagen zur Sterilisation von Trink- und Industriewasser durch Ozon. Städtezeitung **3**, 263 u. 289 (s. bes. S. 293).
9. A. W. Ewell, The electrical production of ozone. Phys. Rev. **22**, 233, 1906.
10. M. Otto, Recherches sur l'ozone. Ann. chim. et phys. (7) **13**, 105, 1898.
11. W. v. Siemens, Über die elektrostatische Induktion und die Verzögerung des Stromes in Flaschendrähten. Pogg. Ann. **102**, 66, 1857. Ges. Abh. u. Vorträge 1881 (enthält S. 197 die erste Beschreibung der Ozonröhre).
12. J. J. Thomson und R. Threlfall, Some experiments on the production of ozone. Proc. Roy. Soc. **40**, 340—343, 1886.
13. E. Warburg, Über die Bildung des Ozons bei der Spitzenentladung in Sauerstoff. Berl. Akad. Ber. 1900, S. 712; Ann. d. Phys. (4) **9**, 781, 1902.

14. E. Warburg, Über spontane Desozonisierung. Ann. d. Phys. (4) **9**, 1286, 1902. Berichtigung dazu: ib. **13**, 1030, 1904.
15. E. Warburg, Über die Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen. Berl. Akad. Ber. 1903, S. 1011; Ann. d. Phys. (4) **13**, 464, 1904.
16. E. Warburg, Über die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft durch die Entladung aus metallischen Spitzen. Ann. d. Phys. (4) **17**, 1, 1905.
17. E. Warburg, Zur Theorie der Siemensschen Ozonisierungsapparate. Verh. d. D. phys. Ges. 1903, S. 382.
18. E. Warburg und G. Leithäuser, Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch stille Gleichstromentladung aus metallischen Elektroden. Ann. d. Phys. (4) **20**, 734, 1906.
19. E. Warburg und G. Leithäuser, Über den Einfluß der Feuchtigkeit und der Temperatur auf die Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft. Ann. d. Phys. (4) **20**, 751, 1906.
20. E. Warburg und G. Leithäuser, Leistungsmessungen an Ozonröhren. Ann. d. Phys. (4) **28**, 1, 1909.
21. E. Warburg und G. Leithäuser, Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch Ozonröhren. Ann. d. Phys. (4) **28**, 17, 1909.

II. Stickstoffoxydation durch stille Entladung.

22. P. Hautefeuille und J. Chappuis, De la recherche des composés gazeux et de l'étude de quelques unes de leurs propriétés à l'aide du spectroscope. C. R. **92**, 80, 1881.
23. E. Warburg und G. Leithäuser, Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf atmosphärische Luft. Ann. d. Phys. (4) **20**, 743, 1906.
24. E. Warburg und G. Leithäuser, Über die Oxydation des Stickstoffs bei der Wirkung der stillen Entladung auf atmosphärische Luft. Ann. d. Phys. (4) **23**, 209, 1907.
25. E. Warburg und G. Leithäuser, Über die Analyse der Stickoxyde durch ihre Absorptionsspektra im Ultrarot. Ann. d. Phys. (4) **28**, 313, 1909.

III. Ammoniakzersetzung durch stille Entladung.

26. M. Berthelot, Sur la formation et la décomposition des composés binaires par l'effluve électrique. C. R. **82**, 1360, 1876.
27. J. H. Davies, Untersuchungen über die Bildung und Zersetzung von Ammoniak durch stille elektrische Entladung in einem Siemensrohre, unter besonderer Berücksichtigung der Gültigkeit des Gesetzes der Massenwirkung. Ztschr. phys. Chem. **64**, 657, 1908.
28. G. Falckenberg, Über die Bildung und Zersetzung von Ammoniak durch stille elektrische Entladung aus metallenen Spitzen. Diss. Berlin 1906.

29. R. Pohl, Über die Zersetzung von Ammoniak und Bildung von Ozon durch stille elektrische Entladung. Diss. Berlin 1906; Ann. d. Phys. (4) **21**, 879, 1906.

IV. Kohlendioxydzersetzung durch stille Entladung.

30. B. C. Brodie, On the electric decomposition of Carbonic acid gas. Phil. Trans. **164**, 83, 1874.
31. A. Holt, Decomposition of carbon Dioxide by the silent discharge. Journ. Chem. Soc. **95** u. **96**, 30, 1909.
32. T. Noda, Über die Zersetzung des Kohlendioxyds durch die Spitzenentladung. Ann. d. Phys. (4) **19**, 1, 1906.
33. A. Thénard, Sur la dissociation de l'acide carbonique sous l'influence de l'effluve électrique. C. R. **74**, 1280, 1872.
A. Thénard, Sur un appareil propre à soumettre les gaz et les vapeurs à l'effluve électrique. C. R. **75**, 118, 1872.

V. Verschiedenes.

34. K. Ångström, Bolometrische Untersuchungen über die Stärke der Strahlung verdünnter Gase unter dem Einflusse der elektrischen Entladung. Acta Reg. Soc. Upsal. **3**, 1892; Wied. Ann. **48**, 493, 1893.
35. F. Haber und A. Koenig, Über die Stickoxydbildung im Hochspannungslichtbogen. Ztschr. f. Elektrochem. 1907, S. 725.
36. N. Hehl, Über die Dimensionen der Gebilde an der Kathode. Diss. Erlangen 1901. Phys. Ztschr. **3**, 547, 1902.
37. W. Hittorf, Über die Elektrizitätsleitung der Gase. Wied. Ann. **21**, 106, 1884.
38. F. Jost, Über das Ammoniakgleichgewicht. Ztschr. f. anorg. Chem. **57**, 414, 1908.
39. H. Kreusler, Anwendung des photoelektrischen Stromes zur Photometrie der ultravioletten Strahlen. Ann. d. Phys. (4) **6**, 412, 1901.
40. A. Ladenburg und R. Quasig, Quantitative Bestimmung des Ozons. Ber. d. chem. Ges. **34**, 1184, 1901.
41. Ph. Lenard, Über Wirkungen des ultravioletten Lichtes auf gasförmige Körper. Ann. d. Phys. (4) **1**, 486, 1900.
42. Ph. Lenard, Über die Absorption der Kathodenstrahlen. Wied. Ann. **56**, 255, 1895.
43. Edg. Meyer, Über die Absorption der ultravioletten Strahlung in Ozon. Diss. Berlin 1903. Ann. d. Phys. (4) **12**, 849, 1903.
44a. W. Nernst und H. v. Wartenberg, Über die Dissoziation der Kohlensäure. Ztschr. f. phys. Chem. **66**, 548, 1906.
44b. W. Nernst, Über die Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen. Göttinger Akad. Ber. 1904, S. 261.
45. Lord Rayleigh, Observations on the oxidation of nitrogen gas. Chem. Soc. Journ. **71**, 181, 1897.
46. E. Regener, Uber die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper. Diss. Berl. 1905. Berl. Akad. Ber. 1904, S. 1228; Ann. d. Phys. (4) **20**, 1033, 1906.

47. P. Rieß, Die Lehre von der Reibungselektrizität. Berlin 1853. Bd. 2, Abschn. 2, Kap. 5, 34 enthält unter dem Titel: „Die chemische Wirkung der Entladung" ältere Literatur.
48. V. Schumann, Über die Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen. Wien. Ber. **102**, Abt. IIa, S. 625, 1893. S. auch Ann. d. Phys. (4) **4**, 642, 1901.
49. J. Stark, Versuche über die Ionisierung durch den Stoß positiver Ionen. Verh. d. D. phys. Ges. **6**, 104, 1904.
50. C. Stuchtey, Über Glimmentladung in Luft und Wasserstoff bei Atmosphärendruck. Diss. Bonn 1904.
51. J. Teichmüller und M. Wien, Leitfähigkeit und Leitwert. Verh. d. D. phys Ges. **10**, 581, 1908.
52. E. Warburg, Über elektrische Leitung und Konvektion in schwach leitenden verdünnten Lösungen. Wied. Ann. **54**, 411, 1895.
53. E. Warburg, Über die Spitzenentladung. Ann. d. Phys. (4) **2**, 295, 1900.
54. E. Warburg, Bemerkung über die Spitzenentladung. Verh. d. D. phys. Ges. **6**, 209, 1904.
55. E. Warburg, Einige Bemerkungen über photochemische Wirkung. Verh. d. D. phys. Ges. 1908, S. 753.

Bezeichnungen.

t Zeit.

p Druck in mm Quecks.

V Volumen.

d Elektrodendistanz in mm.

J Stromstärke in Ampere.

J_1 Stromstärke an einer Spitze.

i Stromdichte in Amp/qm.

E Spannung in Volt.

$\cos\varphi$ Leistungsfaktor.

c Ozonkonzentration in g/cbm.

c_1 Grenzkonzentration.

c' Sauerstoffkonzentration.

A Gramm Ozon für die Amperestunde (Stromausbeute).

A^0 Stromausbeute für die Ozonkonzentration Null (Nullausbeute).

$\mathfrak{B}$ Gramm Ozon für die Kilowattstunde (technische Ausbeute).

$\mathfrak{B}^c$ technische Ausbeute für die Ozonkonzentration c.

Die Hinweise auf das vorausgehende Literaturverzeichnis erfolgen durch eingeklammerte arabische Ziffern.

---

§ 1. Historisches.

Berthelot (2) will in einem rein elektrostatischen Kraftfeld Ozonisierung des Sauerstoffs bemerkt haben. Diese Beobachtung ist

mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie kaum vereinbar und durch spätere Versuche von Thomson und Threlfall (12) nicht bestätigt worden.

Dagegen ist seit langer Zeit bekannt, daß durch elektrische Entladungen chemische Reaktionen in Gasen hervorgerufen werden (47). Priestley bemerkte (1785), daß durch die Funkenentladung der Luftstickstoff teilweise oxydiert wird; diese Reaktion wurde von Cavendish genauer studiert, sie wird, indem man nach Lord Rayleigh (45) (1897) die Funkenentladung durch die verwandte Bogenentladung ersetzt, heutzutage zur technischen Gewinnung von Salpetersäure aus atmosphärischer Luft benutzt. Der eigentümliche Geruch, welchen elektrische Entladungen in der Luft hervorrufen, wurde zuerst der Elektrizität selbst zugeschrieben, Franklin vermutete eine chemische Reaktion auf die Bestandteile der Luft, Schönbein (1844) wies als Ursache des elektrischen Geruchs eine durch die Entladungen gebildete neue Substanz nach, welche er Ozon nannte, Marignac erkannte das Ozon als eine allotrope Modifikation des Sauerstoffs, deren Konstitution als O_3 von Soret festgestellt ward (7). Partieller Zerfall zusammengesetzter Gase durch elektrische Entladungen ist öfter beobachtet worden. Die von W. Siemens (11) 1857 angegebene Ozonröhre erwies sich als ein vorzügliches Mittel nicht nur um, zur Ozongewinnung, den Sauerstoff, sondern auch um andere gasförmige Körper der sog. stillen Entladung (effluve) zu unterwerfen; die chemischen Wirkungen des „effluve“ sind besonders von Berthelot studiert worden.

In allen diesen Fällen handelte es sich teils um technische Zwecke, wie z. B. bei der Ozondarstellung, teils um rein chemische Gesichtspunkte. Die physikalischen Bedingungen, von welchen die chemische Wirkung der elektrischen Entladung in Gasen abhängt, sind dabei nur gelegentlich gestreift (Bichat und Guntz (3)), nicht eingehend studiert worden. In einer Reihe von Arbeiten über die chemische Wirkung der stillen Entladung auf Sauerstoff und atmosphärische Luft, welche ich seit dem Jahre 1900 zuerst allein, später in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Leithäuser ausführte, wurde das Hauptaugenmerk auf diese Bedingungen gerichtet. Unter ähnlichen Gesichtspunkten ist von den Herren Pohl, Falckenberg und Davies die Zersetzung des Ammoniaks, von Herrn Noda die Zersetzung der Kohlensäure studiert worden. Einer Anregung des Herrn Herausgebers folgend, erlaube ich mir, über diese Arbeiten an dieser Stelle im Zusammenhang zu berichten.

§ 2. Temperaturwirkung.

Elektrische Ströme in Gasen bestehen nach den neueren Ansichten in bewegten elektrischen Ladungen und rufen außerdem Ätherwellen und Temperatursteigerung hervor. Die letztere ist sehr groß bei der Funken- und der verwandten Bogenentladung, so groß, daß sie nach den Messungen von Nernst (44b) bereits eine erhebliche Oxydation des Luftstickstoffs herbeiführen muß. Doch handelt es sich wohl nicht um einen reinen Temperatureffekt, da nach den Versuchen von Haber und Koenig (35) der Betrag jener Oxydation größer sein kann, als der Temperatur entspricht (vgl. auch § 26).

Anderseits haben Bichat und Guntz (3) sogar die chemische Wirkung bei der stillen Entladung als reinen Temperatureffekt aufgefaßt, indem sie annahmen, daß die Gasteilchen während sehr kurzer Zeit einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt und gleich darauf, ähnlich wie bei der Devilleschen heiß-kalten Röhre, wieder abgekühlt würden. Daß diese Auffassung nicht zutrifft, ergibt sich aus den Versuchen von Hittorf (37), nach welchen die Gase schon unterhalb der Platinschmelztemperatur aufhören, unter der Wirkung des Stromes zu leuchten (phosphoreszieren). Die Temperatur des bei der stillen Entladung leuchtenden Gases liegt also unterhalb 2100^0 abs. Nun hat Holt (31) in Ozonröhren bei Zimmertemperatur und 388 mm Druck trockenes Kohlendioxyd bis zu 16,4 Vol.-Proz. durch die stille Entladung zersetzt. Bei 2100^0 abs. und 388 mm Druck des undissoziierten CO_2 ist aber nach den Versuchen von Nernst und v. Wartenberg (44a) die thermische Dissoziation des Kohlendioxyds bei konstantem Volumen auf nur 3,8 Vol.-Proz. zu schätzen. Weiter ist zwar über die thermische Ozonbildung noch nichts Sicheres bekannt, doch ist es kaum wahrscheinlich, daß Sauerstoff bei 2100^0 abs. im thermischen Gleichgewicht 10 Vol.-Proz Ozon enthielte, welche durch stille Entladung in Ozonröhren erhältlich sind.

Jedenfalls ist die stille Entladung, da bei ihr die Temperaturerhöhung kleiner ist, als bei anderen Formen selbständiger elektrischer Ströme in Gasen, am besten geeignet, um die nicht von der Temperatur abhängigen Wirkungen zu studieren, sie wird im folgenden allein in Betracht gezogen.

§ 3. Kennzeichnung der stillen Entladung.

Der Ausdruck „stille Entladung“ scheint im Gegensatz zu der laut schallenden Funkenentladung entstanden zu sein, ist aber nicht bezeichnend, da die ebenfalls geräuschlose Glimmentladung nicht einbegriffen sein soll. Der Ausdruck Spitzenentladung ist ebenfalls nicht

treffend, da die stille Entladung auch, wie bei der Siemensschen Röhre, zwischen schwach gekrümmten Elektroden hervorgebracht werden kann. Eine für den vorliegenden Zweck ausreichende Charakterisierung der fraglichen Entladungsform ergibt sich folgendermaßen.

Erhöht man die elektrische Spannung zwischen einer Metallspitze und einer gegenüberstehenden geerdeten Metallplatte, so entsteht beim ersten Eintritt der Entladung ein schwacher Strom, bei welchem nur an der Spitze Licht sich zeigt. Stellt man den Versuch bei vermindertem Luftdruck an, etwa bei 40 mm Quecks., so erreicht man bei steigender Spannung einen dynamisch labilen Zustand, bei welchem die stille Entladung plötzlich in die Glimmentladung der Geißlerschen Röhren umschlägt (53). Dabei erfährt das Verhältnis $\frac{\text{Strom}}{\text{Spannung}}$, welches in Verallgemeinerung eines von den Herren Teichmüller und M. Wien (51) kürzlich gemachten Vorschlages Leitwert heißen mag, eine sehr große Zunahme. Für atmosphärischen Luftdruck können Leitwerte der Glimmentladung aus den Messungen des Herrn Stuchtey (50) entnommen und mit den maximalen Leitwerten der stillen Entladung zwischen Spitze und Platte bei derselben Elektrodendistanz verglichen werden.

In der folgenden Tabelle bedeutet p den Druck, d die Elektrodendistanz, E die Spannung, J die Stromstärke, L den Leitwert, durch L_G oder L_S gekennzeichnet, je nachdem er sich auf die Glimmentladung oder die stille Entladung bezieht, und zwar ist im letztern Fall L_S der höchste unter den gegebenen Verhältnissen bei stiller Entladung zu erzielende Leitwert, bei dessen Überschreitung nämlich statt der stillen Entladung eine andere Entladungsform eintritt.

	p	d	E	$J.10^6$	$L.10^8$	L_G/L_S
Glimmentladung	760	4,93	626	60000	9570	4830
Neg. Spitzenentladg.	760	4,93	8600	170	1,98	
Glimmentladung	44,3	19	1110	951	85,7	198
Neg. Spitzenentladg.	42,0	19	1250	5,4	0,432	
Glimmentladung	37,5	19	1090	1100	101	59
Neg. Spitzenentladg.	37,0	19	1250	21,4	1,71	
Glimmentladung	12,5	19	830	2860	344	1590 bis 634
Posit. Spitzenentladg.	15,5	19	1250	2,70	0,216	
	9	19	1250	6,79	0,543	

Der Sprung des Leitwertes beim Übergang von der stillen zur Glimmentladung ist um so größer je höher der Druck. Eine weitere

plötzliche Zunahme erfährt der Leitwert beim Übergang von der Glimm- zur Bogenentladung, in beiden Fällen scheint die Zunahme davon herzurühren, daß Partien von kleinem Leitungsvermögen ausgeschaltet werden.

Eine bestimmte Gasstrecke kann hiernach von Entladungen durchsetzt werden, deren Leitwerte verschiedene Größenordnung besitzen. Die Entladung, welcher der Leitwert kleinster Größenordnung zukommt, nennen wir stille Entladung oder Entladung erster Ordnung; entsprechend wären Glimm- und Bogenentladung als Entladungen 2. bzw. 3. Ordnung zu bezeichnen. Für die höheren Drucke, welche bei den chemischen Reaktionen gewöhnlich in Frage kommen, ist nach dem Obigen die Trennung zwischen der 1. und 2. Ordnung besonders scharf.

§ 4. Stille Entladung aus stark gekrümmten Elektroden.

Die stille Entladung kann man erstens zwischen metallischen Elektroden erhalten, von denen wenigstens eine stark gekrümmt sein muß (Spitze, kleine Kugel, dünner Draht). Je nachdem die Entladung aus einer negativen oder einer positiven Spitze erfolgt, ist der Vorgang, besonders auch in bezug auf die chemische Wirkung, ein verschiedener, man trennt die beiden Vorgänge, indem man nur eine Spitze anwendet, dieselbe einer geerdeten Metallplatte gegenüberstellt und es so einrichtet, daß die letztere dunkel bleibt. Je nachdem dabei die Spitze negativ oder positiv ist, möge von negativer oder positiver Spitzenentladung gesprochen werden; jedesmal ist der Strom von einer Lichterscheinung begleitet.

Das negative Spitzenlicht, in atmosphärischer Luft bläulich, in Sauerstoff weißlich, erscheint dem unbewaffneten Auge als leuchtender Stern, unter dem Mikroskop (etwa 80fache Vergrößerung) unterscheidet man (54) die drei bekannten Teile der Glimmentladung, nämlich das negative Glimmlicht ν, den Faradayschen Dunkelraum δ und den positiven Büschel π, welcher hier die Gestalt eines breiten Fächers besitzt. Der Unterschied von der Glimmentladung besteht darin, daß der positive Büschel bei dieser sich bis zur Anode erstreckt, bei der geschilderten Spitzenentladung aber nur bis auf 0,1 bis 0,2 mm von der Spitze und dort in der Luft endigt. Auf die geschilderte Beziehung der negativen Spitzenentladung zur Glimmentladung hat zuerst Herr Stark aufmerksam gemacht (49). Verstärkt man den Strom durch Erhöhung der Spannung, so tritt zu der beschriebenen Lichterscheinung ein ziemlich scharf begrenzter kegelförmiger Büschel γ

hinzu (16), welcher gegen die Anode hin sich verbreitert; möglicherweise bringt dieser Büschel die negative Lichtenbergsche **Figur** hervor.

Bei Platinspitzen, welche längere Zeit zur negativen Spitzenentladung in Sauerstoff gedient haben, bemerkt man, daß bei schwächeren

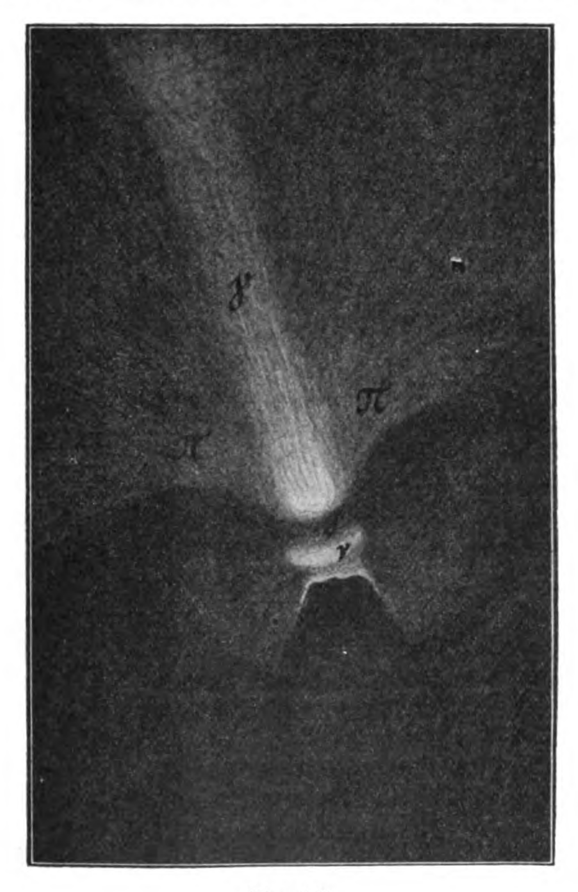


Fig. 1*).

Strömen das negative Glimmlicht sich über einen verhältnismäßig großen Teil des Spitzendrahtes ausdehnt; bei stärkeren Strömen nimmt es, sich wieder zusammenziehend, die normale Beschaffenheit an (16).

*) Nach dem mikroskopischen Bilde gezeichnet, Entfernung zwischen Spitze und Erdplatte 5 mm.

Das positive Spitzenlicht erscheint dem unbewaffneten Auge bei geringer Stromstärke als helles Pünktchen auf der Spitze, unter dem Mikroskop betrachtet, stellt es sich (54) als äußerst dünne Lichthaut dar, ganz ähnlich wie bei der Glimmentladung. Bei Verstärkung des Stromes entwickelt sich ein vielfach verästelter Büschel aus dieser Lichthaut; durch längeren Gebrauch verlieren die Spitzen die Fähigkeit, diesen Büschel zu bilden, statt seiner treten Funken auf (16).

§ 5. Stille Entladung aus schwach gekrümmten Elektroden.

Die stille Entladung kann auch zwischen schwach gekrümmten Elektroden sich bilden, wenn mindestens eine derselben ein Isolator bzw. schlechter Leiter ist. Gewöhnlich wird dieser Fall durch die Siemenssche Ozonröhre realisiert, welche ursprünglich (11) aus zwei konaxialen, unten geschlossenen, oben miteinander verschmolzenen Glasröhren bestand. Die vier Glasoberflächen, von innen nach außen fortschreitend, seien durch *a*, *b*, *c*, *d* bezeichnet, wir nennen *a* und *d* die äußeren, *b* und *c* die inneren Elektroden, den ringförmig zylindrischen Raum zwischen *b* und *c* den Entladungsraum. Später ersetzte man die innere Glasröhre durch eine Metallröhre, solche Ozonröhren nennen wir Metallapparate, Siemenssche Röhren der ursprünglichen Form Glasapparate. Die Belegungen der äußeren Elektroden *a*, *d* wurden bei den Glasapparaten ursprünglich aus Metallfolie, später aus angesäuertem Wasser gebildet, was unter anderem den Vorteil der Kühlung hat.

Man erhöhe die Spannung zwischen den äußeren Elektroden *a* und *d*, somit auch die Spannung zwischen *b* und *c*, bis ein Leitungsstrom von *b* nach *c* entsteht, dieser lädt *c* positiv, *b* negativ und erzeugt dadurch eine elektromotorische Gegenkraft (Polarisation), welche, fortwährend wachsend, schließlich den Strom zum Verschwinden bringt. Man kann nunmehr im Entladungsraum einen Strom von entgegengesetzter Richtung, also in der Richtung der voraufgegangenen Polarisation hervorbringen, indem man die Spannung zwischen *a* und *d* entweder zu Null macht oder umkehrt (17, 20). Beim kontinuierlichen Betrieb einer Siemensschen Röhre wird mithin der Entladungsraum von Wechselströmen durchflossen, nur der in diesen enthaltene Leitungsstrom übt eine chemische Wirkung aus, nicht der Verschiebungsstrom.

Solange nun die Stromdichte nicht zu groß wird, hat man es hier mit stiller Entladung zu tun, welche dem Wesen nach von der vorhin erörterten Spitzenentladung nicht verschieden ist. Die Stromdichte ist

hier kleiner als bei der Spitzenentladung, daher das Leuchten schwächer. Macht man die Stromdichte hinreichend klein, so bemerkt man Büschel, welche zwischen einzelnen Stellen der inneren Elektroden übergehen (21), aber bei größerer Stromdichte ein gleichförmiges Leuchten des Entladungsraumes vortäuschen. Ist der Apparat feucht und daher nicht mehr gut isolierend, so erhält die einzelne Entladung ergiebigeren Elektrizitätszufluß, und anstatt gleichförmigen schwachen Leuchtens sieht man einzelne helle Pinsel. Bei den Metallapparaten sind die einzelnen Büschel auch bei höherer Stromdichte zu sehen.

Es wird zuerst die positive und negative Spitzenentladung mit Rücksicht auf die hervorgebrachten chemischen Reaktionen zu studieren sein, alsdann die Siemenssche Röhre, in welcher beide Vorgänge einander überlagern.

§ 6. Bedeutung des elektrischen Windes für die chemische Wirkung.

In einem stromdurchflossenen Gase ist das Leitungsvermögen an verschiedenen Stellen verschieden, dadurch entstehen elektrische Ladungen im Innern, deren Träger mit einer Kraft, welche dem Quadrat der elektrischen Feldstärke proportional ist, in der Richtung abnehmenden Leitungsvermögens getrieben werden und so den elektrischen Wind hervorbringen (52). Bei der stillen Entladung begegnet man besonders günstigen Bedingungen für die Entstehung des elektrischen Windes, nämlich sehr schnellem Abfall des Leitungsvermögens an Stellen großer Feldstärke; so wird z. B. bei der negativen Spitzenentladung das Gas nur in der Nähe der Spitze verhältnismäßig gut leitend.

Der elektrische Wind spielt bei der chemischen Wirkung eine wichtige Rolle, indem durch ihn die chemisch veränderten Gasteilchen fortgetrieben werden und neuen Platz machen, welche dieselbe Wirkung erfahren.

§ 7. Methoden und Apparate.

Zu den Versuchen über die chemische Wirkung kann man zwei Methoden benutzen. Bei der ersten läßt man das Gas den Entladungsapparat durchströmen, wobei man die Produkte, deren Konzentration man durch die Strömungsgeschwindigkeit reguliert, durch direkte chemische Analyse des aus dem Entladungsapparat kommenden Gases bestimmt. Zur Ozonmessung leitet man das Gas nach Ladenburg und Quasig (40) durch neutrale Jodkaliumlösung, welcher man vor dem Titrieren mit Natriumthiosulfat eine äquivalente Schwefelsäuremenge zusetzt. (Eine Diskussion über Ozonmessung siehe auch (16).)

Zur Vermeidung der Störung durch oxydable Substanz ist es zweckmäßig, das Gas vor der Ozonisierung durch Kaliumpermanganatlösung zu leiten (18, 23). Bei ozonisierter atmosphärischer Luft vermindert sich die Jodabscheidung um 5—6 Proz., wenn man vor der Jodkaliumlösung eine Wasservorlage einschaltet, was bei ozonisiertem Sauerstoff nie eintritt und wohl von dem instabilen Nebenprodukt N_2O_5 herrührt (16, 18). Anderseits steht nicht fest, daß bei Anwendung der Wasservorlage die Ozonbestimmung richtig wird. Man muß also hier mit einer Unsicherheit von mehreren Prozenten rechnen. Um die Konzentration des Ozons zu bestimmen, muß man das ozonisierte Gasvolumen kennen. Man leitet die aus Bomben kommenden Gase über eine Gasuhr in Vorlagen aus Kaliumpermanganat und, wenn es sich um trockenes Gas handelt, aus Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, alsdann in den Entladungsapparat (21). Dabei ist zu berücksichtigen, daß das diesen verlassende Gasvolumen V wegen der Vorlagen unter einem etwas kleineren Druck steht als in der Gasuhr. Ist m die gelieferte Ozonmenge, so ist m/V dessen Konzentration.

Zuweilen stößt die Analyse durch chemische Methoden auf Schwierigkeiten, z. B. bei den aus atmosphärischer Luft gebildeten Stickoxyden; dieselben sind teilweise schwer voneinander zu unterscheiden, auch fehlt es an einer chemischen Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von N_2O. In diesem Falle kann man sich mit Vorteil der spektralanalytischen Methode bedienen, indem die Stickoxyde, um welche es sich handelt (N_2O, NO_2, N_2O_5), charakteristische, sehr starke Absorptionsstreifen im Ultrarot besitzen, die zur qualitativen und quantitativen Analyse dienen können. Wenn man sich den hierzu erforderlichen, ziemlich komplizierten Apparat einmal beschafft hat, ist die Methode sehr bequem (25).

Fig. 2 zeigt einen Spitzenentladungsapparat zu Ozonisierungsversuchen (16). Die Glasröhre AB ist mit 6 Glasschliffen versehen, welche, ebenso wie die nicht gezeichneten Hähne, ohne Schmiermittel völlig hinreichenden Abschluß gewähren; in die inneren Schliffstücke sind Platindrähte eingeschmolzen, welche in Spitzen oder kleine Kugeln auslaufen. Drähte d tauchen in Quecksilber m und führen zu der einen Elektrode einer 20plattigen Töplerschen Influenzmaschine. Die andere Elektrode ist eine über ein Drehspulgalvanometer geerdete Platinplatte E. Geerdete Schutzringe δ verhüten, daß Elektrizität durch Oberflächenleitung des Glases von d zur Erdelektrode gelangt. Ein Braunsches Elektrometer, dessen Nadel mit d, dessen Gehäuse mit der Erdplatte E verbunden ist, gibt die zwischen Spitzen und Erdplatte bestehende Spannung an, welche

durch einen Spitzennebenschluß reguliert wird. Das Gas verläßt den Apparat bei B und gelangt durch einen Dreiwegehahn zum Absorptionsgefäß. Man gibt dem Dreiwegehahn zunächst die Stellung 1, in welcher das Gas, durch eine Flamme oder ein Absorptionsmittel desozonisiert, ins Freie gelangt und stellt die Geschwindigkeit des Gasstromes sowie die Spannung der Elektroden auf die gewünschten Werte ein. Zu einem abgelesenen Zeitpunkt legt man den Hahn in die Stellung 2 um, bei welcher das Gas durch das Absorptionsgefäß fließt und führt ihn nach Verlauf einer passenden Zeit wieder in die Stellung 1 zurück.

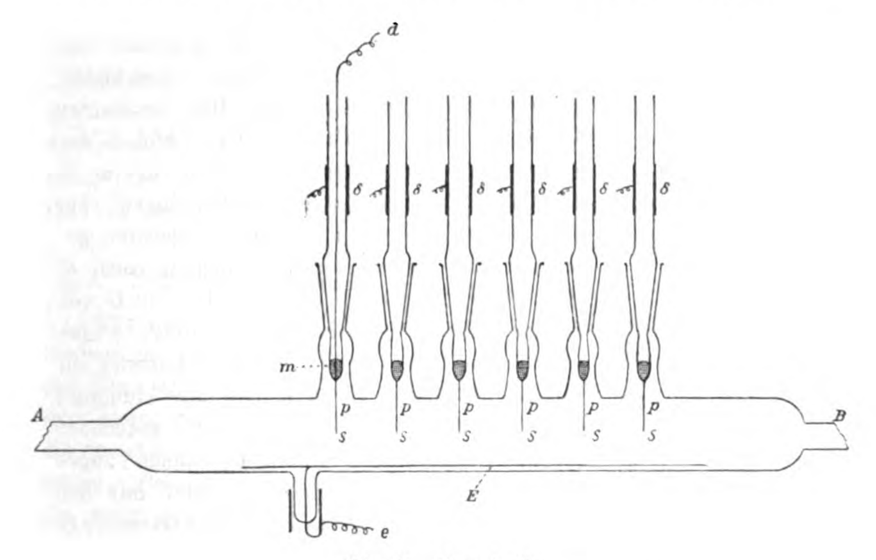


Fig. 2. $^1/_3$ nat. Gr.

Sind m g Ozon in t Stunden geliefert und ist J die Stromstärke in Ampere, so ist die Stromausbeute $A = m/J \cdot t$.

Ebenso verfährt man bei den Versuchen mit der Siemensschen Röhre. Einen Metallapparat stellt man her, indem man eine unten geschlossene, außen vergoldete Messingröhre in ein unten geschlossenes Glasrohr mit Schliffflächen einfügt. Wird die Siemenssche Röhre mit Wechselstrom betrieben, so soll, wenn nichts anderes bemerkt ist, als Stromstärke deren effektiver Wert gelten. (S. darüber (21) S. 31.)

§ 8. Differentialozonometer.

Wenn über die Art der chemischen Reaktion kein Zweifel besteht, so kann man in vielen Fällen den Betrag derselben aus der mit ihr

verbundenen Druck- bzw. Volumänderung bestimmen. Diese Methode haben Andrews und Tait (1) zur Ozonmessung verwendet; ihre Apparate waren dem äußeren Luftdruck unterworfen, und daher von dessen Veränderungen sowie von Temperaturänderungen stark beeinflußt. Man vermeidet diese große Unbequemlichkeit durch Anwendung eines Differentialapparats, welchen ich Differentialozonometer genannt habe (13). Das Gefäß G (Fig. 3), in welchem die stille Entladung stattfindet, ist durch eine U-förmige, mit einer Sperrflüssigkeit gefüllte, vertikale Meßkapillare mit einem ungefähr gleichen Hilfsgefäß G' verbunden, beide Gefäße tauchen in ein Bad konstanter Temperatur, man beobachtet nach Abfluß der Stromwärme die Verschiebung etwa des an G liegenden Meniskus in der Meßkapillare. Sei diese Verschiebung b cm, indem b positiv gerechnet wird, wenn die Verschiebung nach G hin erfolgt, N^0 und N die Molzahlen in G vor und nach der chemischen Veränderung, γ das Volumen der Meßkapillare pro Zentimeter in Kubikzentimetern, V^0 und V'^0 die Volumina in Kubikzentimetern von G und G' gerechnet bis zum anfänglichen Stand der ihnen zugekehrten Flüssigkeitsmenisken, p^0 der mit der Temperatur veränderliche Druck des Gases in G vor der chemischen Veränderung in Millimeter Quecksilber, σ_1 und σ die spezifischen Gewichte bzw. der Sperrflüssigkeit und des Quecksilbers, $l = V^0/\gamma$ $l' = V'^0/\gamma$ $L = p^0 \cdot \sigma/20\,\sigma_1$. Dann ist, wenn b klein gegen l, l', L*):

$$\frac{N}{N^0} = 1 - b \cdot \left\{\frac{1}{l} + \frac{1}{l'} + \frac{1}{L}\right\} = 1 - \frac{b}{\lambda}. \quad (1)$$

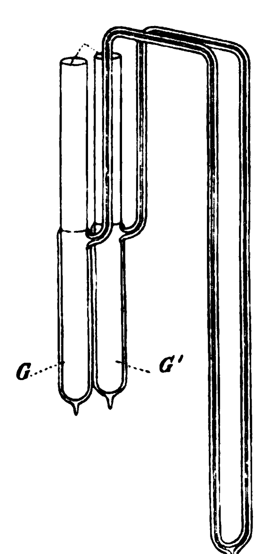


Fig. 3. 1/4,5 nat. Gr.

Handelt es sich z. B. um Ozonisierung, so ist für n Mol Ozon

$$N = N^0 - \frac{1}{2}n \quad \text{und} \quad \frac{n}{N^0} = \frac{2b}{\lambda}.$$

*) Die genaue Formel lautet

$$\frac{N}{N^0} = \left(1 - \frac{b}{l}\right)\left(\frac{1 - \eta^0 \frac{b}{l'}}{1 + \frac{b}{l'}} - \frac{b}{L}\right), \quad (1a)$$

Dieser Apparat wird durch den äußeren Druck natürlich nicht beeinflußt; durch Temperaturänderung nur dann ein wenig, wenn die Menisken in den Schenkeln der Meßkapillare auf verschiedener Höhe stehen. Man hat den großen Vorteil, daß der Apparat, bei einer Temperatur gefüllt, zur Beobachtung bei einer beliebigen anderen Temperatur dienen kann. Nur ist dann für p^0 der Wert zu setzen, welcher der veränderten Temperatur entspricht. Ferner kann man im Fall der Ozonisierung nach Beendigung des Versuchs das Gas in G desozoniseren, indem man G und G' in ein Bad von 200° bringt. Bei Ozonisierungsversuchen benutzt man als Sperrflüssigkeit konzentrierte Schwefelsäure.

Dieselbe Methode hat Noda (32) auf die Zersetzung des CO_2 angewandt und dabei als Sperrflüssigkeit Paraffinöl benutzt. Nach demselben Prinzip endlich haben Pohl (29), Davies (27) und Falckenberg (28) die Zersetzung des Ammoniaks untersucht, Pohl und Davies ohne Anwendung der Differentialmethode.

§ 9. Direkte und inverse Wirkung; stationärer Zustand.

Für das thermische Dissoziationsgleichgewicht ist bei der Zimmertemperatur die Konzentration des Ozons im O_2—O_3-Gemisch, sowie die Konzentration der Zersetzungsprodukte des NH_3 und der CO_2 sehr klein, daher führt der Strom durch die O_3-Bildung sowie durch die Zersetzung der CO_2 und des NH_3 eine Zunahme der freien Energie herbei. Bei fortgesetzter Einwirkung des Stromes schreiten indessen die genannten Reaktionen nicht unbegrenzt fort, sondern es stellt sich ein stationärer Zustand her, bei welchem durch die Entladung die Zusammensetzung des Gasgemisches nicht mehr geändert wird. Es muß also zu der direkten Wirkung des Stromes eine inverse oder rückbildende Wirkung hinzutreten (7, 13). Eine solche Wirkung erfolgt, da mit ihr eine Abnahme der freien Energie verknüpft ist, auch unabhängig vom Strom, aber wegen der bei der Zimmertemperatur äußerst kleinen Reaktionsgeschwindigkeit nur in einem praktisch zu vernachlässigenden

---

wo $\eta^0 = \frac{h^0}{p^0} \cdot \frac{\sigma_1}{\sigma}$, und h^0 der anfängliche Niveauunterschied in den Schenkeln der Meßkapillare bedeutet, positiv gerechnet, wenn in dem G zugekehrten Schenkel die Sperrflüssigkeit höher steht. Haben die Schenkel verschiedenen Querschnitt (γ, γ'), so ist

$$L = \frac{p_0 \sigma}{(1 + \gamma/\gamma') \cdot 10 \sigma_1}, \quad l = V^0/\gamma \quad l' = V^0/\gamma'.$$

Betrage. Die rückbildende Wirkung ist also dem Strom selbst zuzuschreiben.

Diese Betrachtung führt dazu, die ganze, vom Strom in einer gewissen Zeit hervorgebrachte chemische Veränderung anzusehen als die Resultante aus der direkten Wirkung auf das ursprünglich vorhandene Gas und der inversen Wirkung auf die Zersetzungsprodukte.

§ 10. Ammoniakzersetzung in gleichförmigem Gemisch.

Wenden wir diese Betrachtung zuerst an auf die Ammoniakzersetzung bei konstantem Volumen. Von n'^0 Mol Ammoniak, die im unzersetzten Zustand in V cbm sich befinden, seien zur Zeit t n' Mol unzersetzt, n zersetzt, im stationären Zustand sei $n' = n_1'$; die entsprechenden Partialdrucke seien durch p bezeichnet.

Es ist $n + n' = n'^0$. Wir machen zunächst den Ansatz

$$dn = \left(b \cdot \frac{n'}{V} - a \cdot \frac{n}{V}\right) J\,dt \tag{2}$$

oder

$$dn' = -\left(\frac{n'}{V}(a + b) - \frac{a\,n'^0}{V}\right) J\,dt,$$

woraus

$$n_1' = \frac{a}{a+b} \cdot n'^0. \tag{3}$$

Durch Integration entsteht, indem man beachtet, daß n mit p proportional ist und den Partialdruck des Ammoniaks zur Zeit 0 p_0' setzt

$$\frac{1}{t} \cdot \log_{10} \frac{p_0' - p_1'}{p' - p_1'} = \frac{aJ}{V} \cdot \frac{p'^0}{p_1'} \log e = \text{const} = C. \tag{4}$$

Die folgende Tabelle gibt eine diesbezügliche Versuchsreihe von Davies ((27) S. 668) wieder, die dritte Kolumne enthält die aus den beiden links daneben stehenden Ergebnissen nach Gleichung (4) berechneten Werte von C. p_1' ist nach Davies gleich 5,6 Proz. von p'^0 gesetzt, also hier $\frac{5,6}{100} \cdot 722,5 = 40,5$.

t Minuten	p'	C
0	722,5	
5	628,5	0,0129
⋮	⋮	
19	441,3	
24	386,6	0,0127
⋮	⋮	
74	112,4	
79	99,5	0,0172

Zwischen den Ammoniakdrucken 720—380 mm ist also die Gleichung hinreichend erfüllt, für Ammoniakdrucke von etwa 100 mm versagt sie.

§ 11. Ozonisierung in gleichförmigem Gemisch.

Für den Fall der Ozonisierung habe ich in meiner ersten Arbeit (13) denselben Ansatz zugrunde gelegt; doch hat sich später gezeigt, daß die Nullausbeute bei der Ozonisierung durchaus nicht, wie es jener Ansatz erfordert, dem Sauerstoffdruck proportional ist, sondern langsamer wächst als dieser (16). Übrigens zeigt die Ammoniakzersetzung qualitativ dasselbe Verhalten, wenn auch die Abweichung hier nicht so bedeutend ist (§ 22). Für die kleinen Variationen des Sauerstoffdrucks, wie sie bei der Ozonisierung unter gewöhnlichen Umständen vorkommen, möge die Nullausbeute an Ozon als lineare Funktion des Sauerstoffdrucks betrachtet werden; ferner bei den kleinen in Betracht kommenden Ozondrucken die desozonisierende Wirkung dem Ozondruck proportional angenommen werden.

Bezeichnet man O_2 durch gestrichene Buchstaben, O_3 durch ungestrichene, so gelangt man zu dem Ansatz

$$d n = J dt \left(b^0 - \frac{n'^0 - n'}{V} \cdot \gamma - a \cdot \frac{n}{V}\right), \tag{5}$$

wo, je nachdem die Ozonisierung bei konstantem Volumen oder konstantem Druck erfolgt, $n'^0 - n' = n$ oder $\frac{3}{2} n$ ist. Auch dieser Ansatz führt zu der Gleichung (4).

Die Gleichung (5) kann man schreiben (21):

$$A = A^0 \left(1 - \frac{c}{c_1}\right) \cdot \tag{6}$$

A^0 ist die O_3-Ausbeute bei der O_3-Konzentration Null, oder die Nullausbeute, c die O_3-Konzentration (g O_3 im cbm), c_1 ihr Grenzwert; es ist

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= \frac{A^0}{a + \gamma} \quad \text{bei konstantem Druck} \\ c_1 &= \frac{A^0}{a + \frac{3}{2}\gamma} \quad \text{bei konstantem Volumen} \end{aligned}\right| \tag{7}$$

a Mol O_3 werden durch die Amperestunde zerstört, wenn 1 Mol O_3 sich im Kubikmeter befindet. Nimmt die O_2-Konzentration um 1 Mol im Kubikmeter ab, so werden durch die Amperestunde γ Mol O_3 weniger gebildet. Für O_2 ist $\gamma = 0{,}000336\, A^0_{760}$ (§ 22).

Es ist

$$A = \frac{1}{J} \cdot V \cdot \frac{dc}{dt} = A^0 \left(1 - \frac{c}{c_1}\right).$$

Die Integration ergibt

$$\left.\begin{aligned} c &= c_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\Theta}}\right) \\ \Theta &= \frac{V \cdot c_1}{J \cdot A^0} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

wenn zur Zeit Null die Ozonisierung verschwindet.

Aus dem zeitlichen Verlauf der Ozonisierung findet man mittels (8) Θ, ist außerdem die Grenzkonzentration c_1 bestimmt, so ergeben sich die Konstanten A^0 und a aus (7) und (8).

Bei Anwendung des Differentialozonometers hat man in der Bezeichnung des § 8

$$c = 48\, n / V = 48 \cdot 2b \cdot n'^0 / V\lambda .$$

Mithin, sofern das Volumen konstant bleibt,

$$\left.\begin{aligned} b &= b_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\Theta}}\right) \\ c_1 &= 48 \cdot 2b_1 \cdot n'^0 / V\lambda \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

§ 12. Ozonisierung in strömendem Gase.

Bei der üblichen Darstellungsweise des Ozons durch die stille Entladung durchströmt das Gas den Entladungsraum, es betritt ihn mit der O_3-Konzentration Null, man bestimmt die Ausbeute A als Funktion der O_3-Konzentration c des austretenden Gases. Nimmt man an, daß ein zylindrischer Entladungsraum von dem Gase parallel der Zylinderachse durchströmt wird, daß ferner die Entladung senkrecht zur Zylinderachse gerichtet und längs dieser Achse gleichförmig verteilt ist, so findet man (21) aus der Gleichung (6)

$$A = A^0 \cdot \frac{1 + \frac{c_1 - c}{3c'^0}}{-2{,}303\, c_1 \cdot \frac{\log_{10}(1 - c/c_1)}{c} + c_1 / 3c'^0} \tag{10}$$

Es ist hier die O_2-Konzentration des eintretenden Gases durch c'^0 bezeichnet.

Ist also c_1 experimentell bestimmt, A^0 aus den Strömungsversuchen durch eine kleine, durch Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit beliebig einzuschränkende Extrapolation abgeleitet, so kann nach

(10) für jede Konzentration c des austretenden Gases die Ausbeute A berechnet werden.

Der Gradient $-\partial A/\partial c$ nimmt mit wachsender Konzentration c zu, für kleine Werte von c ergibt die Formel

$$A = A^0 - c \cdot \frac{A^0}{2c_1} = A^0 - c \cdot \beta.$$

Daraus folgt erstens

$$c_1 = \frac{A^0}{2\beta}. \tag{11}$$

Die Grenzkonzentration c_1 kann also aus der Nullausbeute A^0 und dem Anfangsgradienten β berechnet werden; ferner ergibt sich die Desozonisierungskonstante

$$\text{für } O_2 \quad \left. \begin{aligned} a &= 2\beta - \gamma \\ \gamma &= 0{,}00034 \cdot A^0_{760}. \end{aligned} \right\} \tag{12}$$

Die Größe β steht zu der durch das Differentialozonometer bestimmten Zeitgröße Θ in der Beziehung

$$\beta = \frac{V}{2J \cdot \Theta}.$$

§ 13. Experimentelle Prüfung; Ozonisierungs- und Desozonisierungskonstante.

Die Erfahrung lehrt, daß die Gleichung (10) und mithin auch (6) in denjenigen Fällen zutrifft, in welchen, wie bei Ozonröhren der ursprünglichen Form (Glasapparaten) mit mäßigem Abstand der inneren Elektroden und Sauerstoffüllung, der Abfall der Ausbeute A mit wachsender Ozonkonzentration c verhältnismäßig klein ist. Bei der Prüfung der Gleichung bestimmt man zunächst die Grenzkonzentration direkt, indem man das ruhende Gas bis zu dieser Ozonkonzentration ozonisiert und alsdann den Inhalt der Röhre von bekanntem Volumen ein- oder mehreremal durch eine Jodkaliumvorlage hindurch austreibt. Alsdann werden Strömungsversuche mit verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten (Ozonkonzentrationen) vorgenommen; die Gleichung (10) enthält nur eine disponible Konstante A^0. z. B. ((21) S. 26).

Glasapparat. Elektrodenabstand 1,4 mm.

Freq. 50. Sauerstoff.

$J \cdot 10^3 = 1{,}15$ $\quad p = 764$ mm $\quad c'^0 = 1340$ $\quad$ Temp. $19{,}5^0$

$c_1 = 168$ $\quad A^0 = 467$

c	A beob.	A ber.
16,1	437	444
23,2	432	434
29,9	418	423
31,2	414	420
41,1	399	405
53,1	376	387
62,4	368	371
68,4	360	361
80,6	342	340

Die Fig. 4 stellt für diesen Fall die A—c-Kurve für das gleichförmige Gemisch (§ 11) und für strömendes Gas dar, die beobachteten Werte sind durch kleine Kreise kenntlich gemacht.

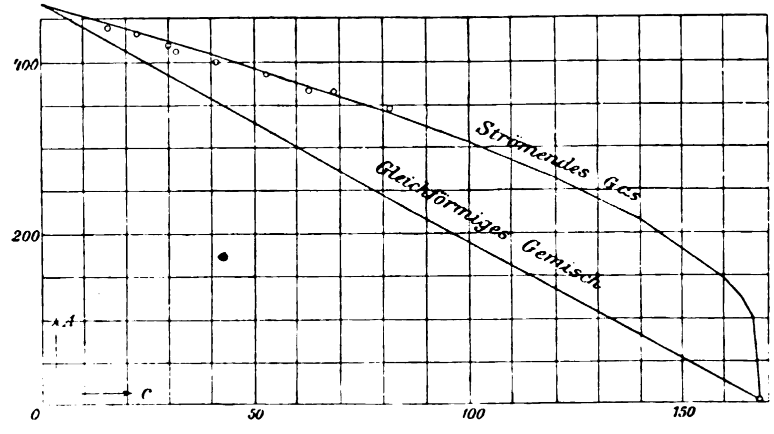


Fig. 4.

In anderen Fällen gelingt diese Darstellung nicht (21), und zwar ergibt sich der aus den Strömungsversuchen nach Gleichung (10) gefolgerte Wert der Grenzkonzentration bei Sauerstoff stets kleiner als der direkt beobachtete, d. h. also, daß die Ausbeute bei höherer Ozonkonzentration langsamer mit dieser abnimmt als der Ansatz (6) verlangt. Zu demselben Schluß haben die Versuche zur Prüfung der Gleichung (9) mit dem Differentialozonometer geführt (13).

Träfen die § 11 zugrunde gelegten Annahmen nicht zu, so sollten die Abweichungen mit wachsender O_3-Konzentration zunehmen. Dagegen fügen sich Versuchsreihen, wie die angeführte, bis zu Ozonkonzentrationen von 90 der Formel, am größten sind die Abweichungen im Fall der Entladung aus kleinen metallischen Elektroden, wobei nur Konzentrationen bis etwa 9 erreicht werden. Im allgemeinen sind die

Abweichungen um so größer, je schneller die Ausbeute mit wachsender Ozonkonzentration abfällt. Wahrscheinlich rühren die Abweichungen daher, daß die stillschweigend gemachte Annahme, nach welcher die Form der stillen Entladung von der Ozonkonzentration unabhängig ist, nicht zutrifft. Cermak (4) hat beobachtet, daß der von einer positiven Spitze ausgehende Büschel, welcher bei der Ozonkonzentration Null die Gestalt eines breiten Kegels besitzt, sich mit steigender Ozonkonzentration mehr und mehr zusammenzieht und verkürzt. Bei der Entladung aus einer negativen Spitze in atmosphärischer Luft bemerkt man bei steigender Ozonisierung eine Änderung der Lichterscheinung, womit eine erhebliche Steigerung der Elektrodenspannung bei konstanter Stromstärke verbunden ist ((16) S. 24). Anderseits wird im § 15 sich zeigen, daß geringe, teilweise nur mikroskopisch erkennbare Veränderungen des Spitzenlichts vielfach eine große Veränderung der ozonisierenden Wirkung mit sich bringen.

Die Berechnung der Desozonisierungsgröße a aus den Formeln (7) und (12) ist natürlich ohne weiteres nur zulässig in den Fällen, in welchen die Formel (6) sich zutreffend erweist, wie z. B. bei dem mitgeteilten Versuch. Hier wurden durch die Amperestunde $\frac{467}{48} = 9{,}75$ Mol O_3 beim O_3-Gehalt Null gebildet, wobei sich $\frac{1000}{22{,}4 \cdot 1{,}07} = 41{,}8$ Mol O_2 im Kubikmeter befanden. Für jedes Mol O_2 im Kubikmeter werden also $\frac{9{,}75}{41{,}8} = 0{,}233$ Mol O_3 durch die Amperestunde gebildet. Ferner ist $2\beta = \frac{A^0}{c_1} = \frac{467}{168} = 2{,}78$ und $a = 2{,}78 - 0{,}00034 \cdot 467 = 2{,}62$. Für jedes Mol O_3 im Kubikmeter werden also 2,62 Mol O_3 durch die Amperestunde zerstört.

Aber auch in den anderen Fällen wird, soweit die gegebene Erklärung der Abweichungen von der Theorie zutrifft, die Desozonisierungsgröße a aus dem Anfangsgradienten β nach (12) für die Entladungsform bei kleiner O_3-Konzentration richtig berechnet, und der aus (11) folgende Wert der Grenzkonzentration c_1 ist derjenige, welcher sich bei ungeänderter Entladungsform einstellen würde.

§ 14. Ungültigkeit des Faradayschen Gesetzes.

Es mögen nun zunächst einige Ergebnisse über die Nullausbeute mitgeteilt werden, welche auf den Ursprung der chemischen Reaktionen bei der stillen Entladung in Gasen einiges Licht werfen.

In der folgenden Tabelle ist die Nullausbeute A^0 [1]) bei der Ozonisierung des Sauerstoffs für verschiedene Fälle bei ungefähr 760 mm Druck und Zimmertemperatur angegeben. Bei der Spitzenentladung ist J_1 die Stromstärke in Ampere an einer Spitze oder Kugel; bei den Ozonröhren ist i die Stromdichte in Ampere aufs Quadratmeter. Die letzte Kolumne enthält die Coulombzahl, deren Entladung ein Grammäquivalent Ozon liefert; da ein Mol Ozon durch ein Mol Wasserstoff reduziert wird, so ist das Äquivalentgewicht des Ozons $= 24$ gesetzt, daher gibt die letzte Kolumne den Wert $\frac{3600 \cdot 24}{A^0}$. Alle Ergebnisse wurden durch Strömungsversuche gewonnen.

	$J_1 \cdot 10^6$	A^0	Cb/gr Äq	
Positive Spitzenentladg., Lichthaut (§ 4)	28,8	61,8	1398	(15) S. 472 Nr. 15
Negative Spitzenentladung	17,4	174	497	(15) S. 471 Nr. 1
Positive Spitzenentladg., Büschel, El.-Abstand $d = 4$ mm, Sp. an 1 mm dickem Draht gezogen . .	42,5	313	276	(16) S. 19 Nr. 65
Negative Spitzenentladung, kl. Kugel, $d = 1$ cm	17,5	419	206	(18) S. 737
Positive Spitzenentladung, kl. Kugel, Büschel, $d = 1$ cm .	33,0	598	144	(18) S. 739
	i			
Ozonröhre, Glasapparat, Dicke des Entladungsraumes d = 3,7 mm	0,085	889	97	(21) S. 33 Nr. 8—12
Ozonröhre, Metallapparat, $d = 4,66$ mm	0,187	1033	84	(21) S. 33 Nr. 192a bis 199a

Aus der Tabelle geht hervor, daß die bei der Bildung von einem Grammäquivalent Ozon entladene Coulombzahl je nach den Versuchs-

1) Die Berechnung von A^0 ist für Ozonröhren mit der ganzen Stromstärke statt mit der Leitungsstromstärke ausgeführt worden, welche sich leider nicht berechnen läßt, da die Ströme nicht sinusförmig sind. Doch ist der begangene Fehler nur klein (S. (20) § 65 und (21) § 70).

bedingungen sehr verschiedene Werte besitzt; dagegen ist die Coulombzahl, welche bei der elektrolytischen Abscheidung von einem Grammäquivalent irgendeines Ions entladen wird, konstant und zwar gleich 96540, während bei der Bildung von einem Grammäquivalent Ozon aus Sauerstoff in den obigen Versuchen nach der Tabelle nur 84 bis 1400 *Cb* entladen werden. Entsprechend fand Pohl (29) für die Zersetzung des Ammoniaks in der Siemensschen Röhre 2400 bis 4000, und Noda (32) für die Zersetzung des Kohlendioxyds durch negative Spitzenentladung 2600 *Cb* pro Grammäquivalent zersetzten Gases. Aus diesen Tatsachen ist zu schließen, daß die chemische Wirkung der stillen Entladung nicht auf einem der Elektrolyse ähnlichen Vorgang beruht ((15) S. 474).

§ 15. Zusammenhang zwischen chemischer Wirkung und Lichtentwicklung.

Dagegen zeigt sich ein enger Zusammenhang zwischen der chemischen Wirkung und der in § 4 geschilderten Lichterscheinung, von welcher die Entladung begleitet ist. Zum Belege dieser Behauptung seien folgende bei der Ozonisierung des Sauerstoffs und der atmosphärischen Luft beobachteten Ergebnisse angeführt, welche sich alle auf gewöhnlichen Luftdruck und Zimmertemperatur beziehen.

1. Längere Zeit zur Ozonisierung gebrauchte Spitzen liefern bei der negativen Entladung und den kleinen Stromstärken, bei welchen das negative Glimmlicht sich in anormaler Weise über einen größeren Teil des Spitzendrahtes ausdehnt (§ 4), eine etwa doppelt so große Ausbeute als frische Spitzen; diese Steigerung der Ausbeute geht aber wieder zurück, wenn durch Steigerung der Stromstärke das negative Glimmlicht auf die normale Ausdehnung zurückgeführt wird (16). Zur Erläuterung des Gesagten diene folgende Tabelle, in welche auch die Elektrodenspannung E aufgenommen ist. Die Spitzen wurden an einem $^1/_4$ mm dicken Platindraht durch Abreißen in der Flamme gebildet.

Sauerstoff.

	E	$J \cdot 10^6$	A^0
Spitzen frisch gezogen	6960	21,9	162,6
Spitzen länger gebraucht			
Anormale Ausdehnung des negativen Glimmlichts	7230	8,83	342,0
	8800	17,5	327,0
Normale Ausdehnung des negativen Glimmlichts	12500	52,3	174,6

2. Bei der negativen Spitzenentladung sinkt die Stromausbeute

mit wachsender Stromstärke bis zu einem kleinsten Wert, um alsdann wieder zu wachsen; letzteres fällt mit dem Auftreten des Büschels γ zusammen (§ 4).

Sauerstoff ((16) S. 10).

E	$J \cdot 10^6$	A^0
6080	14,6	157
7000	21,9	129
9610	52,4	110
12510	130,7	152

Atm. Luft ((16) S. 10).

E	$J_1 \cdot 10^6$	A^0	Elektrod.-distanz
8300	21,9	39,6	12,8 mm
7830	55,2	33,6	7,5 „
12200	163,0	67,8	7,5 „
12940	219	90,0	7,5 „

3. Ganz anders verhält sich die positive Spitzenentladung. Bei kleiner Stromstärke beschränkt sich hier das Leuchten auf eine dünne Lichthaut, welche die Spitze überzieht (§ 4). Dabei ist die Stromausbeute sehr klein, kleiner als bei irgendeiner anderen Entladungsform, besonders im Fall der atmosphärischen Luft. Bei gesteigerter Stromstärke tritt ein gegen die Erdplatte gerichteter positiver Büschel hinzu, dabei geht die Stromausbeute außerordentlich stark in die Höhe und wird schließlich größer als die Ausbeute bei der negativen Spitzenentladung. Bei den folgenden Versuchen war die Spitze an einem $^1/_4$ mm dicken Platindraht gezogen.

Sauerstoff ((15) S. 472).

	E	$J_1 \cdot 10^6$	A^0
positive Lichthaut	8420	28,8	61,8
positiver Büschel	10400	57,2	180,0
„ „	12000	94,2	226,8

Atm. Luft (16).

	E	$J_1 \cdot 10^6$	A^0	
positive Lichthaut	7950	14,6	10,6	Nr. 48
positiver Büschel	5340	36,4	135,6	Nr. 34

Erhöhung der Drahtdicke verbreitert, Vergrößerung der Elektrodendistanz verlängert den Büschel, in beiden Fällen wächst die Ausbeute.

Sauerstoff ((16) S. 19).

Drahtdicke	Elektrodendistanz	E	$J_1 \cdot 10^6$	A^0
0,1 mm	13,5 mm	12900	77,2	133,8
0,5 „	3,6 „	5710	22,9	179
0,5 „	13,5 „	12900	87,4	286
1,0 „	4 „	5970	43,9	308

Atm. Luft. Drahtdicke $^1/_4$ mm ((16) S. 26, Tab. 18).

Elektrodendistanz	E	$J_1 \cdot 10^6$	A^0
3,5	5340	36,4	135,6
9,8	10800	100,7	182

4. Die stille Entladung ist auch aus kleinen Kugeln erhältlich, bei negativem Kugelpotential ohne weiteres; will man bei positivem Kugelpotential einen Büschel erhalten, so ist es notwendig, eine ungefähr 0,1 mm lange Funkenstrecke in freier Luft vorzuschalten, da andernfalls entweder stille Entladung mit positiver Lichthaut oder Funkenentladung eintritt. Das Licht ist hier ausgedehnter als bei der Entladung aus Spitzen, die Nullausbeute sehr viel größer.

Platinkugeln 2 mm Durchmesser, Elektrodendistanz 1 cm.

Sauerstoff (18).

	E	$J_1 \cdot 10^6$	A^0	
Negative Kugel	5930	17,5	419	(S. 737)
Positive Kugel, Büschel	8920	33	598	(S. 739)

Atm. Luft (18).

	E	$J_1 \cdot 10^6$	A^0	
Negative Kugel	6800	32,5	292	(S. 738)
Positive Kugel, Büschel	7090	50	412	(S. 739)

§ 16. Herd der chemischen Wirkung.

Es läßt sich nun weiter, wenigstens für die negative Spitzenentladung, nachweisen, daß der Herd der chemischen Wirkung auf den leuchtenden Teil der Strombahn beschränkt ist. Dieser Schluß ergibt sich aus der Tatsache, daß, wenn man die Entfernung zwischen Spitze und Platte vergrößert und dabei durch Erhöhung der Elektrodenspannung die Stromstärke konstant hält, die Ausbeute ebenfalls konstant bleibt.

Sauerstoff ((15) S. 472)

$J_1 \cdot 10^6$	E	A^0
57	4200	135
57,5	9880	139
57,2	11700	139

Atm. Luft ((16) S. 25).

$J_1 \cdot 10^6$	E	A^0	d
21,9	3930	39,6	3,4 mm
21,9	7950	39,6	13,5 „

Nun hängt die Beschaffenheit des Spitzenlichts nur von der Stromstärke ab, bleibt also bei diesen Versuchen ungeändert, während bei den

höheren Elektrodenspannungen und entsprechenden größeren Elektrodendistanzen *d* die geladenen Partikel, nachdem sie aufgehört haben zu leuchten, einen größeren Weg im Gase zurücklegen. Auf diesem Wege wirken sie daher nicht mehr ozonisierend.

§ 17. Beziehung zu den photochemischen Wirkungen.

In dem leuchtenden Teil der Strombahn haben wir nun erstens Ätherwellen, zweitens ist anzunehmen, daß die Geschwindigkeit, mit welcher die elektrischen Ladungen sich hier bewegen, viel größer ist, als in den nichtleuchtenden Teilen; entspricht doch nach § 4 das negative Spitzenlicht völlig dem Licht in den gasverdünnten Räumen Geißlerscher Röhren, wo, wie das Phänomen der Kathodenstrahlen zeigt, Elektronen sich mit großer Geschwindigkeit bewegen.

Es fragt sich mithin, ob die chemische Wirkung der Entladung auf diese beiden Agenzien, nämlich Ätherwellen und schnell bewegte elektrische Ladungen, zurückgeführt werden kann. Die Ätherwellen betreffend hat Lenard (41) gezeigt, daß kurzwellige ultraviolette Strahlung ozonisierend wirkt. Freilich können nur Ätherwellen von einer Länge kleiner als 0,2 μ zur Ozonisierung beitragen, da nach den Versuchen von Kreusler (39) nur solche vom Sauerstoff absorbiert werden, es ist aber wohl möglich, daß außer den sichtbaren Strahlen, welche für die Ozonisierung außer Betracht bleiben, sehr kurzwellige Strahlen erregt werden. Von den Kathodenstrahlen sind chemische Wirkungen auf feste Körper bekannt. Es ist aber die Wirkung von Ätherwellen und fortgeschleuderten Ladungen kaum zu trennen, da diese, wenn sie auf die Körpermoleküle treffen, Ätherwellen erzeugen; ob nun die chemische Wirkung von diesen herrührt oder davon, daß die Elektronen oder Ionen, wie Geschosse wirkend, die Gasmoleküle zertrümmern, läßt sich vorläufig nicht entscheiden und ist daher eine müßige Frage. Dagegen ist wichtig zu bemerken, daß Ätherwellen und Kathodenstrahlen auch bei der Erregung von Fluoreszenz und Phosphoreszenz sich ganz analog verhalten; nicht unerwartet, da beide Agenzien auf die getroffenen Körper elektrische Kräfte ausüben und in einem ähnlichen Verhältnis zueinander stehen wie Gleichstrom und Wechselstrom.

Aus diesen Überlegungen ist zu schließen, daß die chemische Wirkung der stillen Entladung den photochemischen Wirkungen sehr nahe verwandt und in Verbindung mit diesen zu studieren ist.

Die in den §§ 14—17 entwickelten Anschauungen habe ich meines

Wissens zuerst ausgesprochen und begründet ((15) 1903) und später ((16) 1905) weiter ausgeführt. Seitdem finde ich öfter in der Literatur als etwas Bekanntes hingestellt, daß die chemische Wirkung der stillen Entladung von ultravioletter Strahlung herrührt. Dagegen ist erstens zu erinnern, daß, wie schon bemerkt, es nicht feststeht, welcher Anteil an der Wirkung dem Elektronen- oder Ionenstoß zukommt. Ferner ist es mir nie gelungen, von der die stille Entladung oder Glimmentladung in Geißlerschen Röhren begleitenden Strahlung durch Quarz oder Flußspat hindurch eine merkliche chemische Wirkung zu erhalten; und die mächtige Strahlung kondensierter Funken bei den Regenerschen Versuchen (§ 18) lieferte nur wenig und nur 2—3 prozentiges Ozon, während durch Ozonröhren viel mehr und viel konzentrierteres Ozon (bis 10 proz.) leicht zu gewinnen ist. Also wenn es sich nur um Ätherwellen bei der stillen Entladung handeln sollte, so müßten darunter sehr kurzwellige sein, welche vom Quarz und vielleicht auch vom Flußspat nicht mehr durchgelassen werden und welche man in keiner anderen Weise für chemische Reaktionen in Gasen zur Wirkung bringen kann. Darauf scheint mir das selbständige Interesse zu beruhen, welches der chemischen Wirkung stiller Entladung zukommt.

§ 18. Chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung in Gasen.

Für die entwickelten Anschauungen ist es von großem Interesse, daß Regener (46) verschiedene chemische Wirkungen der stillen Entladung durch kurzwellige Strahlung herbeigeführt hat. Die Strahlung wurde geliefert von den kondensierten Funken eines Induktoriums, in der Richtung der Funken wurde ein starker Luftstrom geblasen, welcher die Intensität der Funken steigert und ihre erwärmende Wirkung schwächt. Die Wirkung wurde durch die Druckänderung im Differentialozonometer beobachtet (§ 8). O_2 bzw. O_3 war in dem ringförmigen Raum zwischen zwei miteinander verschmolzenen Röhren aus Quarzglas enthalten, der Funkenstrom wurde in die Achse des Systems eingeführt. NH_3, NO, N_2O befanden sich in Glasgefäßen, welche durch eine die Strahlung einlassende Quarzplatte verschlossen und durch eine vertikale U-förmige Kapillare verbunden waren. Unter der Wirkung der Bestrahlung wurde O_2 ozonisiert, bis der 2—3 Vol.-Proz. O_3 entsprechende Gleichgewichtszustand eintrat, höher prozentiges Ozon wurde desozonisiert; NH_3 wurde in N_2 und H_3 zerlegt und die genannten Stickoxyde ebenso wie durch die stille Entladung zersetzt. Eine Glimmerplatte hielt die Wirkung ab, welche daher von kurzwelliger Strahlung herrührte.

§ 19. Möglicher Zusammenhang zwischen chemischer Wirkung stiller Entladung und Absorption kurzwelliger Strahlung.

Denkt man sich die Gase in eine hinreichend hoch temperierte Hülle eingeschlossen, so wird der Hohlraum von kurzwelliger Strahlung durchzogen. Die Bestrahlung stellt daher die physikalischen Bedingungen einer hohen Temperatur teilweise her (55). Bedingung für die photochemische Wirkung ist, daß die Strahlen vom Gase absorbiert werden. Wenn, was noch nicht feststeht, die stille Entladung ebenso wirkt wie kurzwellige Strahlung von gewisser Wellenlänge und Intensität, so wäre eine Beziehung zwischen der chemischen Wirkung der Entladung und der Absorption der gleichwirkenden Strahlung zu erwarten. Auch ist zu vermuten, daß die von Lenard (42) aufgedeckte Beziehung zwischen der Dichte und der Absorption der Kathodenstrahlen nicht genau gilt, wenn von diesen chemische Wirkungen ausgeübt werden.

§ 20. Einfluß der Stromdichte.

Ich gehe nun dazu über, den Einfluß der verschiedenen Faktoren auf die direkte und inverse chemische Wirkung zu besprechen, wobei nach § 12—13 als Maß der ersteren die Nullausbeute A^0, als Maß der letzteren der Anfangsgradient β angesehen werde. Am vollständigsten ist das vorliegende Beobachtungsmaterial für den Fall der Ozonisierung; doch zeigt die Zersetzung des Ammoniaks und der Kohlensäure ähnliches Verhalten.

1. Einfluß der Stromdichte. Ozonisierung. Der Einfluß auf die Nullausbeute bei der Ozonisierung durch positive und negative Spitzenentladung ist bereits im § 15 besprochen. Für die negative Spitzenentladung aus kleinen Kugeln wachsen sowohl Nullausbeute wie Anfangsgradient β etwas mit wachsender Stromstärke ((18) S. 740, Fig. 1). Ebenso verhält es sich bei den Ozonröhren, für welche das Beobachtungsmaterial vollständiger ist ((21) S. 30).

Sauerstoff. Druck rund 760 mm, Zimmertemperatur.

	i	A^0	β	$A^0/2\beta$	Nr.
Glasapparat, Elektrodendistanz $d = 1,4$ mm, Freq. 50	0,0885	467	1,68	139	82a—94a
	0,332	548	2,19	125	68a—74a
Metallapparat, $d = 2,26$, Freq. 50	0,067	707	4,26	83	178a—184a
	0,182	796	4,83	82	170a—177a
Metallapparat, $d = 2,26$, Freq. 570	1,08	716	6,52	55	130—133
	1,83	751	7,76	48	134—137

Es ergibt sich:

a) A^0 nimmt mit wachsender Stromdichte zu, d. h. die gelieferte Ozonmenge bei der Ozonkonzentration Null wächst schneller als die Stromdichte.

b) Der Gradient β wächst ebenfalls mit wachsender Stromdichte, aber schneller als A^0, so daß

c) $A^0/2\beta$ mit wachsender Stromdichte etwas abnimmt. Auch für die praktisch erreichte Grenzkonzentration c_1 findet man eine kleine Abnahme mit wachsender Stromdichte, z. B.

Sauerstoff ((21) S. 31).

	Temp.	$J \cdot 10^3$	c_1
Glasapparat $d = 1,4$	19	1,21	168
	19	3,00	165
Glasapparat $d = 3,72$	24	1,33	114
	24	2,16	110

Überall bemerkt man, daß, solange bei Veränderung der Stromstärke die Form der Entladung ungeändert bleibt, wie bei der negativen Spitzenentladung und bei den Ozonröhren, die Änderungen der Nullausbeute mit der Stromstärke verhältnismäßig gering, d. h. die gelieferte Ozonmenge der Stromstärke ungefähr proportional ist. Dieses Verhalten, äußerlich an das Faradaysche elektrolytische Gesetz erinnernd, steht gleichwohl mit diesem Gesetz in keinem inneren Zusammenhang, entspricht anderseits durchaus der Theorie des § 17. Was die negative Spitzenentladung betrifft, so ist nach Hehl (36) die Ausdehnung des negativen Glimmlichts, mithin auch angenähert die Lichtentwicklung, der Stromstärke proportional. Was ferner die Ozonröhren anlangt, so fand Ångström (34) die Intensität der Lichtstrahlung in Geißlerschen Röhren bei Stickstoff und Sauerstoff der Stromstärke proportional.

Wenn aber, wie beim Übergang von der positiven Lichthaut zum positiven Büschel bei der positiven Spitzenentladung Erhöhung der Stromstärke eine totale Veränderung in der Art der Lichtentwicklung mit sich bringt, ist auch von einer angenäherten Proportionalität zwischen Stromstärke und gelieferter Ozonmenge nicht mehr die Rede (§ 14).

2. Einfluß der Stromdichte bei der Zersetzung des Ammoniaks und des Kohlendioxyds. Wo es sich um verschiedene Stoffe handelt, ist es zweckmäßig, den Betrag der chemischen Wirkung

nicht auf das Gramm, sondern auf das Mol zu beziehen. Durch Q werde die Anzahl der zersetzten Mol pro Coulomb bezeichnet. Es fragt sich, wie die Größe Q für den Fall der Ozonisierung zu bestimmen ist. Als die von dem Strom hervorgebrachte chemische Wirkung wird die Reaktion $O_2 = O + O$ anzusehen sein, die weitere Reaktion $O_2 + O = O_3$ als ein sekundärer Prozeß. Für zwei Mol gebildeten Ozons wird nur ein Mol O_2 zerlegt. Also ist

$$Q = \frac{A}{96} \cdot \frac{1}{3600} \cdot$$

Bei der negativen Spitzenentladung fand Falckenberg ((28) S. 20) für die Zersetzung des Ammoniaks Q^0 mit der Stromstärke wenig veränderlich zwischen den auf eine Spitze bezüglichen Stromstärken $J_1 = 5$ und $42 \cdot 10^{-6}$ Amp.; Noda ((32) S. 10) für die Zersetzung der Kohlensäure Q^0 von der Stromstärke unabhängig zwischen den Stromstärken $J_1 = 0{,}92$ und $3{,}66 \cdot 10^6$ (sein Apparat enthielt 36 Spitzen). Bei den erwähnten Versuchen fand Falckenberg für Ammoniak $Q^0 = 1{,}08 \cdot 10^4$ (Druck 788, Zimmertemperatur), Noda für Kohlensäure $Q^0 = 1{,}92 \cdot 10^{-4}$ (Druck 736 mm, Temp. 18⁰).

Versuche über die Ammoniakzersetzung in Ozonröhren liegen von Pohl und Davies vor. In den folgenden Tabellen ist eine Größe $\sigma = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_1} \cdot \frac{1}{i_2 - i_1}$ mit verzeichnet, welche die Zunahme der Ausbeute mit der Stromdichte charakterisiert. Aus der von Davies angegebenen, auf 20⁰ bezüglichen Größe K folgt

$$Q = \frac{KV}{J} \cdot \frac{1}{60 \log e} \cdot \frac{1}{24040},$$

wo V das Volumen der Ozonröhre in Kubikzentimetern bedeutet.

Pohl (29) S. 888 Tab. II Elektrodenabstand $d = 2$ mm			Davies (27) S. 668 Tab. 2 El.-Abstd. $d = 2{,}3$, mittl. Druck 700 mm		
i Amp./qm	$Q^0 \cdot 10^4$	σ ($Q_1^0 \cdot 10^4 = 3{,}63$)	i	$Q^0 \cdot 10^4$	σ ($Q_1^0 \cdot 10^4 = 3{,}15$)
0,043	3,63		0,0652	3,15	
0,081	4,23	4,34	0,0740	3,47	11,5
0,137	4,95	3,87	0,0839	4,42	21,6

In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden, oben mitgeteilten Versuche über die Ozonisierung auf das gleiche Schema gebracht.

	i	$Q^0 \cdot 10^4$	σ
Glasapparat $d = 1{,}4$, Freq. 50	0,0885	13,51	
	0,332	15,86	0,65
Metallapparat $d = 2{,}26$, Freq. 50	0,067	20,45	
	0,182	23,03	1,03
Derselbe, Freq. 570 . . .	1,08	20,7	
	1,83	21,7	0,064

Wie bei der Ozonisierung, so steigt auch bei der Ammoniakzersetzung in Ozonröhren die Ausbeute Q^0 mit wachsender Stromdichte, und zwar hier schneller als dort, nach Davies noch schneller als nach Pohl. Die Frequenz des benutzten Wechselstroms ist bei diesen Versuchen nicht angegeben.

Daß die inverse (NH_3 bildende) Wirkung sich ähnlich wie die direkte (NH_3 zersetzende) Wirkung mit der Stromdichte ändert, folgt daraus, daß die Grenzkonzentration des NH_3 mit der Stromdichte nach Falckenberg und Davies nur wenig variabel ist. Tatsächlich nimmt mit wachsender Stromdichte die Grenzkonzentration des NH_3 etwas zu (nach Davies ((27) S. 677, Tab. 8 von 20,2 auf 21,8, wenn die Stromstärke von 2,82 auf $18 \cdot 10^{-4}$ Amp. gesteigert wird), die Grenzkonzentration des zersetzten Ammoniaks also ein wenig ab. Dies entspricht dem, was sub 1c über die Beziehung der Grenzkonzentration des Ozons zur Stromdichte gesagt ist; denn Ammoniakzersetzung entspricht Ozonbildung.

Die Vergleichung der Ergebnisse von Falckenberg einerseits, von Pohl und Davies anderseits lehrt, daß bei der Ammoniakzersetzung ebenso wie bei der Ozonisierung Ozonröhren höhere Ausbeute liefern als die negative Spitzenentladung.

Erwägt man, daß bei der geringen Stromdichte in den Ozonröhren der Büschel γ (§ 4) an der Kathode nicht zu erwarten ist, mithin die Ausbeute für die kathodische Entladung mit wachsender Stromdichte hier abnehmen sollte (§ 15, 2), so erkennt man, daß das Verhalten der Ozonröhren dem Verhalten des positiven Büschels bei der positiven Spitzenentladung entspricht (§ 15, 3), wonach dem positiven Büschel der größte Teil der chemischen Wirkung in Ozonröhren zuzuschreiben wäre. Dieser Schluß erhält durch die Ergebnisse des folgenden Paragraphen eine wichtige Stütze.

§ 21. Einfluß des Elektrodenabstandes.

Der Einfluß des Elektrodenabstandes auf die Nullausbeute ist für den Fall der Ozonisierung bei positiver und negativer Spitzenentladung

bzw. § 15, 3 und § 16 besprochen worden. Um den Einfluß des Elektrodenabstandes auf die Ozonisierung bei Ozonröhren zu verstehen, muß man zunächst den Unterschied in dem Verhalten der positiven und negativen Spitzenentladung in Betracht ziehen. Diesen Unterschied zeigen die auf die Spitzenentladung bezüglichen Linien der Figuren 5 und 6, in welchen die Abszissen die Konzentration c des

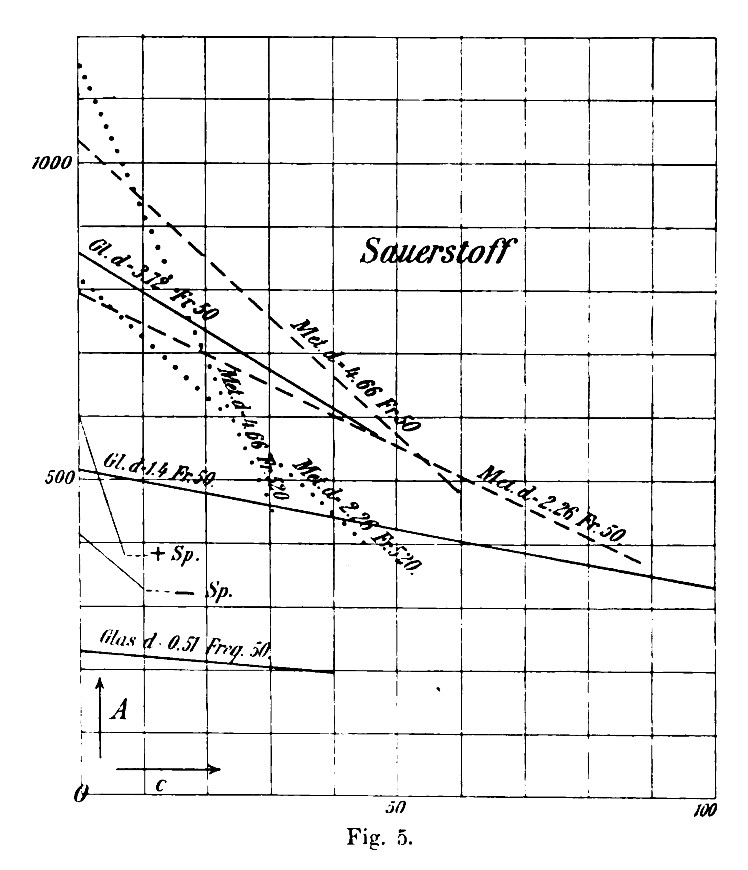


Fig. 5.

die Röhre verlassenden Ozons, die Ordinaten die Ausbeute A angeben. Die Entladung erfolgte aus kleinen Platinkugeln gegen Erdplatten, die Entfernung der Elektroden betrug ungefähr 1 cm. Wie man sieht, ist sowohl die Nullausbeute A^0 als der Gradient β für den positiven Büschel größer als für das kathodische Glimmlicht, d. h. sowohl die ozonisierende wie die desozonisierende Wirkung ist dort größer als hier; außerdem wächst beim Übergang von der negativen zur positiven

Spitzenentladung β stärker als A^0, so daß $A^0/2\beta$ abnimmt ((18) S. 741, (21) S. 34).

Hiermit hängt nun das zusammen, was bei den Ozonröhren beobachtet wird, wenn man den Abstand der inneren Elektroden, d. h. die Dicke des Entladungsraumes, vergrößert. Dabei steigt sowohl die Nullausbeute wie der Gradient β, aber dieser schneller als jene, so daß der für die zu erreichende Grenzkonzentration c_1 charakteristische Quotient $A^0/2\beta$ sinkt. Für drei Glasapparate mit den Elektrodenabständen 0,51, 1,4, 3,72 mm wurde die Grenzkonzentration bei Sauerstoff direkt bestimmt, sie ergab sich zu 211, 166, 112, während die Nullausbeuten bzw. 228, 516, 857 betrugen. Die Figuren 5 und 6

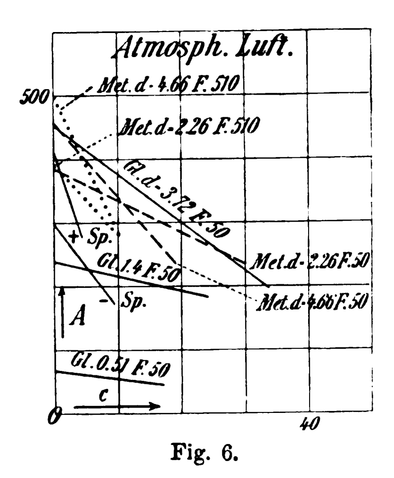


Fig. 6.

stellen das beschriebene Verhalten für verschiedene in diesen Figuren gekennzeichnete Fälle dar.

Die Erklärung ist folgende. Nach § 16 übt nur der leuchtende Teil der Entladung eine merkliche ozonisierende Wirkung aus. An der Kathode erstreckt sich nun dieser Teil nur bis zu einer äußerst kleinen Entfernung von der Elektrodenoberfläche (§ 4), die Ausbildung des leuchtenden Teils an der Kathode ist daher praktisch unabhängig von dem Abstand der inneren Elektroden, d. h. von der Dicke des Entladungsraumes. Umgekehrt vergrößert sich der von der Anode ausgehende positive Büschel mehr und mehr mit wachsender Dicke des Entladungsraumes, die er ganz ausfüllt. Mit wachsender Dicke des Entladungsraumes tritt also die Wirkung im anodischen Büschel gegen die Wirkung im kathodischen Glimmlicht mehr und mehr hervor; da-

bei muß aber die A—c-Kurve eine Veränderung erleiden entsprechend derjenigen, welche beim Übergang von der negativen zur positiven Spitzenentladung beobachtet wird ((21) S. 34).

Auch bei der Ammoniakzersetzung zeigt sich eine Zunahme der Ausbeute in Ozonröhren mit wachsender Dicke des Entladungsraumes. So fand Pohl ((29) Diss. S. 33):

Dicke des Entladungraumes	i	Q
1,1 mm	—	2,60
1,5 „	0,042	3,12
2,0 „	0,043	3,63

Endlich ist nach Holt (31) die Grenzkonzentration des in Ozonröhren zersetzten Kohlendioxyds ebenso wie die Grenzkonzentration des Ozons um so größer, je kleiner die Dicke des Entladungsraumes. Bei Ammoniak scheint nach einigen Versuchen von Davies die Dicke des Entladungsraumes jedenfalls keinen großen Einfluß auf die Grenzkonzentration zu haben.

§ 22. Einfluß des Druckes.

Den Einfluß des Druckes auf die Ozonisierung habe ich für die negative Spitzenentladung untersucht. Es ergab sich für $98\frac{1}{2}$proz. Sauerstoff (16) bei Zimmertemperatur:

Länger gebrauchte Spitzen (Tab. 7) $J_1 = 37{,}4 \cdot 10^{-6}$		Wenig gebrauchte Spitzen (Tab. 8) $J_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$	
p	A	p	A
460	131	465	127
784	188	780	172
780	199	788	157
1210	325	1208	215

Die Ausbeute wächst mit dem Druck, aber langsamer als dieser. Die Ergebnisse für Drucke unterhalb einer Atmosphäre stimmen leidlich überein, man kann schreiben zwischen $p = 760$ und 460 mm

$$A^0_p = A^0_{760} \{1 - (760 - p) \cdot 0{,}00089\}.$$

Die Extrapolation dieser Formel bis $p = 100$ liefert ein Ergebnis, das von direkten Ergebnissen, die Chassy (6) mit Ozonröhren erhielt, nicht sehr verschieden ist.

Für den Partialdruck 160 des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft ergibt sich

$$A^0_{160} = A^0_{760} \cdot 0{,}47.$$

Für 96proz. Sauerstoff ist $p = 730$ und man findet

$$A^0_{160} = A^0_{730} \cdot 0{,}48.$$

Anderseits ergaben Versuche mit Ozonröhren für 96proz. Sauerstoff und atmosphärische Luft die folgenden Werte von A^0 bei der Frequenz 50/sc. ((21) S. 22).

	Dicke des Entladungsraumes	96proz. Sauerstoff	atm. Luft	$A^0_{Luft} / A^0_{Sauerstoff}$
Glasapparat	1,4 mm	546	238	0,44
	3,72	857	418	0,49
Metallapp.	2,26 {	779	381	0,48
		734	383	0,52
	4,66	1033	527	0,51

Demnach erfolgt die Ozonisierung der atmosphärischen Luft in Ozonröhren bei kleiner Ozonkonzentration ungefähr nach Maßgabe des Sauerstoffdrucks, d. h. so, als ob der Stickstoff nicht vorhanden wäre.

In der folgenden Tabelle ist der Einfluß des Druckes auf die Nullausbeute für verschiedene Fälle durch die Größe

$$\varkappa = \frac{A^0_{p_1} - A^0_{p_2}}{A^0_{p_1}(p_1 - p_2)}$$

charakterisiert. Die Ergebnisse beziehen sich alle auf Zimmertemperatur.

Reaktion	Entladungsform	p_1	p_2	$\varkappa$	Beobachter	$1/p_1$	
Ozonisierung des Sauerstoffs . .	neg. Sp.-Entl.	760	460	0,00089	Warburg	0,00132	(16) S. 21
Ammoniakzersetzung	„	767	489	0,00040	Falckenberg	0,00130	} (28) S. 18 Rohr I
„	„	767	222	0,00046	„	0,00130	
„	Ozonröhre, Glasapparat	852	252	0,00095	Pohl	0,00117	} (29) S. 886
„	$d = 2$ mm	749	137	0,00105	„	0,00133	
„	$d = 1{,}2$ mm	701	144	0,00127	Davies	0,00143	(27) S. 670 Taf. 4A
Kohlensäurezersetzung[1])	neg. Sp.-Entl.	685	503	0,00071	Noda	} 0,00146	(32)
		685	313	0,00065	„		

Wäre die Nullausbeute dem Druck proportional, so wäre $\varkappa = 1/p_1$. Wie die letzte Kolumne zeigt, ist aber $\varkappa$ stets $< 1/p_1$, am nächsten kommt $\varkappa$ dem Wert $1/p_1$ bei Ammoniak. Die Nullausbeute wächst also stets langsamer als der Druck.

1) Daß der bei der CO_2-Zersetzung entstehende Sauerstoff teilweise ozonisiert ist, wurde hier nicht berücksichtigt. (Vgl. (32) S. 9.)

§ 23. Einfluß der Temperatur.

Einfluß der Temperatur bei der Ozonisierung. Macht man Strömungsversuche bei konstantem Druck, so findet man bei steigender Temperatur der Regel nach eine Abnahme der Nullausbeute. Hält man aber bei der Temperatursteigerung durch geeignete Drucksteigerung die Dichte konstant, so wird die Änderung der Ausbeute mit der Temperatur bei Sauerstoff klein und erfolgt manchmal in dem einen, manchmal in dem andern Sinne; die Abnahme bei konstantem Druck rührt also wesentlich von der durch Temperatursteigerung hervorgebrachten Gasverdünnung her (§ 22). Bei der atmosphärischen Luft zeigt sich auch bei konstanter Dichte eine erhebliche Abnahme mit steigender Temperatur, wahrscheinlich herrührend von Nebenprodukten der Entladung (Stickstoffoxydation, § 26).

Sauerstoff

Konstanter Druck Negative Spitzenentladung, normal $J_1 = 37{,}4 \cdot 10^{-6}$ Druck 785 mm			Konstante Dichte Negative Spitzenentladung, normal $J_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$ Druck bei 12° ungefähr 780 mm		
Temp.	A^0		Temp.	A^0	
15,2	153,6	(16) Tab. 9a	12,2	155,1	(16) Tab. 11a
19,8	139,7		80	162,0	
Negative Spitzenentladung, anormal $J_1 = 17{,}5 \cdot 10^{-6}$ Druck 785 mm			$J_1 = 52{,}4 \cdot 10^{-6}$		
−14,9	328,2	(16) Tab. 10a	12,7	140,7	(16) Tab. 11a
+15,8	292,7		80,2	135,8	
+80,5	196,5				
Positive Entladung aus kleiner Kugel			Positive Entladung aus kleiner Kugel		
+18	429	(19) S. 757	+18	429	(19) S. 757
80	425		80	455	
Atmosphärische Luft					
20	467	(19) S. 757	19,3	437	(19) S. 757
80	338		80	353	

Anders als die Nullausbeute verhält sich die Desozonisierungsgröße β, welche mit steigender Temperatur schnell wächst. Bei einer Ozonröhre (Metallapparat, Dicke des Entladungsraumes 2,26 mm) ergab sich

Temp.	A^0	β	
0—20[1]	658	4,57	((21) S. 32).
39	660	9,39	

1) Innen Eis, außen Bad von 20°.

Über das Verhalten von A^0 und β bei der Spitzenentladung in Sauerstoff liegen Versuche mit dem Differentialozonometer vor. Einige Ergebnisse, welche nach § 11 berechnet sind, folgen hierunter (13)[1].

App. I. Vol. $1{,}27 \cdot 10^{-6}$ cbm $J = 25 \cdot 10^{-6}$
Bei Füllung Druck 728 mm, Temp. 16°
Negative Spitzenentladung aus 0,05 mm dickem Platindraht

Temp.	A^0	β	c_1	
—71	137	0,64	108	(13) S. 788
0	130	0,82	79,6	
17	133	0,99	67,3	
50	126	1,48	42,7	
93	105	2,21	23,7	

App. II. Vol. $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ $J = 33 \cdot 10^{-6}$. Bei Füllung 721 mm, 11,8°

	Negative Spitzenentladung			Positive Spitzenentladung, Lichthaut			
Temp.	A^0	β	c_1	A^0	β	c_1	
0	244	1,44	84,7	73,6	1,34	27,5	(13) S. 790
19	214	1,65	64,7	66,0	1,62	20,5	
48	218	2,35	46,4	64,4	2,04	15,8	

Nach diesen Ergebnissen ist der Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute sehr verschieden je nach der Ozonkonzentration; dadurch erklären sich Widersprüche in älteren Angaben, bei welchen die notwendige Trennung des Temperatureinflusses auf Ozonisierungs- und Desozonisierungsgröße (A^0 und β) nicht berücksichtigt wurde.

Noch werde angemerkt, daß die durch das Differentialozonometer ermittelten Werte von A^0 hinreichend übereinstimmen mit den aus Strömungsversuchen gefolgerten. Z. B. für die positive Lichthaut durch das Differentialozonometer 66 bei 19°, durch Strömungsversuche 62 bei 21°. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß die Formel (8) § 11 nicht genau zutrifft, indem auch beim Differentialozonometer sich zeigt,

1) l. c. ist mit β eine andere Größe bezeichnet, sei dieselbe β', so ist $A^0 = \frac{3}{2} \beta' c_2{}^0 \frac{V}{J}$. Aus der in den Tabellen angegebenen Größe ω_∞ (Vol.-Proz. Ozon bei der Grenzkonzentration) folgt $\varepsilon_\infty = \frac{\omega_\infty}{100 + \frac{1}{2}\omega_\infty}$ und $c_1 = \frac{3}{2} D_0 \cdot \varepsilon_\infty \cdot 10^6$, wo D_0 = Gramm Sauerstoff im Kubikzentimeter bei der Ozonkonzentration 0.

daß die Ausbeute mit wachsender Ozonkonzentration langsamer abnimmt als die Formel (6) § 11 verlangt.

Für die Nullausbeute bei Ammoniakzersetzung fand Davies im Ozonrohr bei konstanter Dichte ((27) S. 670) (Anfangsdruck des NH_3 etwa 740 mm, $d = 1{,}7$)

Temp.	$Q^0 \cdot 10^4$
20	3,78
97	5,00
132	6,30

Hier ist also im Gegensatz zur Ozonisierung der Temperatureinfluß verhältnismäßig groß. Vielleicht rührt dieser Unterschied daher, daß die thermische Dissoziation des Ammoniaks nach Jost (38) bereits nahezu vollständig ist bei einer Temperatur von 700° C, bei welcher die thermische Ozonbildung noch praktisch verschwindet.

Nach Versuchen von Noda (32) nimmt wahrscheinlich auch die Zersetzung des Kohlendioxyds mit steigender Temperatur zu.

§ 24. Einfluß der Feuchtigkeit.

Gegenwart von Wasserdampf setzt die Ozonbildung herab (19). Die Fig. 7 zeigt einige mit Spitzenentladung gewonnene diesbezügliche Ergebnisse, die Nullausbeute an Ozon ist für die verschiedenen Fälle als Funktion des Wasserdampfdrucks p' dargestellt, die Ausbeute für trockenes Gas ($p' = 0$) gleich 100 gesetzt. Ein Blick auf die Figur

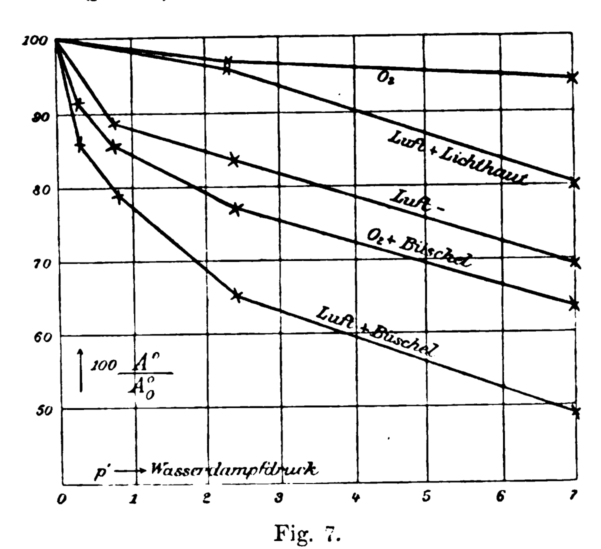


Fig. 7.

lehrt, daß durch den Wasserdampf die Ausbeute an Ozon bei Sauerstoff weniger als bei atmosphärischer Luft und in beiden Fällen um so weniger herabgesetzt wird, auf eine um so kleinere Entfernung von der Elektrode hin das Gas bei der angewandten Entladungsform zum Leuchten kommt.

§ 25. Vergleichung der chemischen Wirkung in verschiedenen Gasen.

Vergleichen wir nun die drei untersuchten Fälle, nämlich O_2-, NH_3- und CO_2-Zersetzung miteinander, so ergibt das freilich nicht ganz lückenlose Beobachtungsmaterial in qualitativer Hinsicht bezüglich des Einflusses von Stromdichte, Elektrodenabstand, Druck und Temperatur überall übereinstimmendes Verhalten. Zur Vergleichung in quantitativer Hinsicht dient bezüglich der direkten oder zersetzenden Wirkung die folgende Zusammenstellung über die Nullausbeute in Mol pro Coulomb bei Zimmertemperatur.

Negative Spitzenentladung.

$J_1 \cdot 10^6$	p	$Q^0 \cdot 10^4$	Gas	
17,4	760	5,05	Sauerstoff	((15) S. 471, Nr. 1)
5—42	788	1,08	Ammoniak	((28) S. 18, Rohr I)
0,9—3,7	736	1,91	Kohlendioxyd	((32) S. 7)

Ozonröhre (Glasapparat).

d	i	p	$Q^0 \cdot 10^4$	Gas	
1,4	0,134	761	15,5	Sauerstoff	((21) S. 33, Nr. 23—28)
2,0	0,081	749	4,23	Ammoniak	((29) S. 886)
2,3	0,0839	700	4,42	Kohlendioxyd	((27) S. 668)

Die pro Coulomb zersetzte Molzahl ist also für Sauerstoff erheblich größer als für Ammoniak und Kohlendioxyd.

Für O_2 und NH_3 liegen auch hinreichende Daten vor, um die rückbildenden oder inversen Reaktionen zu vergleichen.

Nach den Versuchen von Berthelot (26) und Davies ((27) S. 676) beträgt der Gleichgewichtsdruck des Ammoniaks in Ozonröhren (Glasapparaten) bei Zimmertemperatur etwa 5,6 Proz. des ursprünglich vorhandenen oder maximal möglichen. Dagegen beträgt unter den gleichen Umständen der Gleichgewichtsdruck des Sauerstoffs bei der Ozonisierung etwa 92 Proz. des ursprünglich vorhandenen, wenn man die Grenzkonzentration des Ozons für 760 mm Druck zu 167 g/cbm annimmt (§ 21), entsprechend einem Partialdruck des Ozons von

$$\frac{167}{48} \cdot \frac{760 \cdot 24}{1000} = 63,$$

wobei 697 an Sauerstoff oder $697/760 = 0,92$ des ursprünglich vorhandenen übrig bleiben. Daraus geht hervor, daß die rückbildende Wirkung des Stromes bei der NH_3-Zersetzung viel kleiner ist als bei der O_2-Zersetzung bzw. O_3-Bildung.

Um das Verhältnis in Zahlen auszudrücken, ziehen wir in Betracht, daß bei einem Anfangsdruck des Ammoniaks von 380 mm der Gleichgewichtsdruck des unzerlegten Ammoniaks $380 \cdot \frac{5,6}{100} = 21,3$ mm, des zerlegten mithin 358,7 mm beträgt, wobei also ebensoviel NH_3 gebildet als zersetzt wird. Bei einem mittleren NH_3-Druck von 83 mm fand Davies ((27) S. 671, B) $K = 244 \cdot 10^{-4}$ für $J = 14,8 \cdot 10^{-4}$ in einer Ozonröhre vom Volumen 19,8 ccm. Daraus folgt nach § 20

$$Q^0{}_{p=83} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ und jedenfalls } Q^0{}_{p=21,3} < 5,2 \cdot 10^{-4}.$$

Im Kubikmeter befinden sich dabei $\frac{1000 . 358,7}{24 \cdot 760} = 19,7$ Mol zersetzten Ammoniaks, pro Mol zersetzten Ammoniaks im Kubikmeter werden also weniger als $\frac{5,2 \cdot 10^{-4}}{19,7} = 0,0264 \cdot 10^{-4}$ Mol NH_3 pro Coulomb gebildet. Dagegen werden nach § 13 pro Mol O_3 im Kubikmeter unter ähnlichen Umständen $\frac{2,62}{3600} = 7,28 \cdot 10^{-4}$ Mol O_3 pro Coulomb zerstört. Die rückbildende Wirkung ist also für zersetztes Ammoniak, d. h. für das entsprechende N_2—H_2-Gemisch viel kleiner als für O_3.

Für Kohlendioxyd läßt sich eine solche Vergleichung zurzeit nicht durchführen. Holt (31) hat zwar Grenzwerte der Zersetzung bestimmt, aber keine Nullausbeuten. Auch stimmen die Angaben mit älteren, z. B. von Thénard (33) nicht überein, welcher bis zu 27 Proz. CO_2 in Ozonröhren zersetzt haben will, während Holt in trockenem Gas bei 652 mm 2,6 Proz. fand. Vielleicht war das Thénardsche Rohr nicht trocken (vgl. (31) S. 33).

Es bleibt als feststehend erstens die Tatsache, daß die Nullausbeute in Mol pro Coulomb oder die zersetzende Wirkung bei Sauerstoff viel größer ist als bei Ammoniak und Kohlendioxyd. Dabei ist anzumerken, daß die Absorption kurzwelliger Strahlung nach Kreusler (39) größer ist für Sauerstoff als für Kohlendioxyd, für Ammoniak finde ich keine diesbezüglichen Angaben. Übrigens ist dabei noch manches andere in Betracht zu ziehen, z. B. die relative Art und Intensität der kurzwelligen Strahlung, welche vom Strom in den ver-

schiedenen Gasen erzeugt wird. Zweitens haben wir die Tatsache, daß die rückbildende Wirkung für Ozon ungleich größer ist als für das aus der Ammoniakzersetzung entspringende Stickstoffwasserstoffgemisch. Nun wird kurzwellige Strahlung von Stickstoff nach Kreusler (39), von Wasserstoff nach Schumann (48) nur sehr schwach, von Ozon nach Edg. Meyer (43) sehr stark absorbiert. Damit kann die geringe chemische Wirkung des Stromes auf das Stickstoffwasserstoffgemisch und die starke Wirkung auf Ozon zusammenhängen. Da ferner kurzwellige Strahlung von O_3 stärker als von O_2, von N_2 und H_2 dagegen schwächer als von NH_3 absorbiert wird, so ist verständlich, daß die Zersetzung bei Ammoniak ungleich weiter fortschreitet als die Ozonbildung bei Sauerstoff.

§ 26. Wirkung der stillen Entladung auf die atmosphärische Luft, Stickstoffoxydation.

Ein besonderes Interesse besitzt aus verschiedenen Gründen die Wirkung der stillen Entladung auf die atmosphärische Luft. Hierbei entstehen als Nebenprodukte Oxyde des Stickstoffs, deren Natur durch

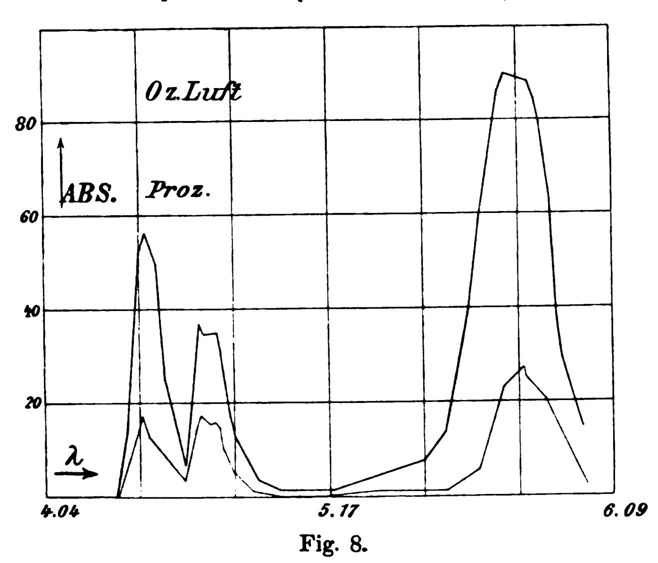


Fig. 8.

die im § 7 geschilderte spektralanalytische Methode erkannt ist (25). Fig. 8 zeigt das Absorptionsspektrum von atmosphärischer Luft, welche der stillen Entladung in einer Siemensschen Röhre (Glasapparat, $d = 1,4$ mm) ausgesetzt worden war, für zwei Ozonkonzentrationen zwischen

den Wellenlängen 4 und 6 μ, aufgenommen durch ein Flußspatprisma. Die Streifen bei den Wellenlängen $\lambda = 4{,}47$; 4,76; 5,81 μ entsprechen bzw. N_2O, O_3, N_2O_5, das Verhältnis der Partialdrucke N_2O_5/O_3 ist im Mittel 0,019, N_2O/O_3 0,024. Das Absorptionsvermögen der beiden Stickoxyde an ihren Absorptionsstreifen ist ungleich größer als das des Ozons an dem seinigen; bei einem Partialdruck, der nur $^1/_{50}$ von dem des Ozons ist, bringen sie eine stärkere Absorption als dieses hervor. Übrigens bewegen sich die in der Literatur vorliegenden Angaben über das Verhältnis N_2O_5/O_3 zwischen 0,017 und 0,050, dieses Verhältnis scheint daher in beträchtlichem Maße von der angewandten Form der Entladung abzuhängen (25).

Zwischen N_2O_5 und O_3 findet eine chemische Reaktion statt, dabei entsteht ein stark färbendes Stickoxyd in einer Konzentration, welche klein ist gegen die Konzentration des N_2O_5 (24), das einzige bis jetzt bekannte Merkmal dieses Stickoxyds ist ein charakteristisches Absorptionsspektrum im sichtbaren Spektralgebiet. Die Entstehungsbedingungen für diesen Körper sind also durch die bei der stillen Entladung in atmosphärischer Luft entstehenden Produkte gegeben, in der Tat wurde er von Hautefeuille und Chappuis (22) in trockener ozonisierter Luft entdeckt.

Sowohl N_2O_5 wie O_3 sind unter gewöhnlichen Umständen instabil, N_2O_5 zerfällt in NO_2 und O_2, solange aber O_3 zugegen ist, wird NO_2 zu N_2O_5 aufoxydiert; so verschwindet mit der Zeit das O_3 und mit ihm das erwähnte Stickoxyd. Bei kleiner N_2O_5-Konzentration nimmt die Intensität des Absorptionsspektrums jenes Körpers bei Temperaturerhöhung auf 60° sehr erheblich zu, wodurch wahrscheinlich eine Zunahme der Konzentration angezeigt wird (24).

Andrews und Tait (1) fanden, daß die Ozonisierung durch kleine Mengen von NO_2, gebildet durch Funkenentladung in N_2—O_2-Gemischen, gehindert wird. Man kann auf diese Weise auch in strömender Luft eine „ozonlose“ Entladung herbeiführen. Soviel NO_2 als 1 ccm NO in 1500 ccm Luft entspricht, genügt, um die Ozonbildung zu verhindern (23). Wie das NO_2 hierbei wirkt, ob vielleicht durch Absorption ozonisierender Strahlung, muß dahingestellt bleiben.

Bei der stillen Entladung aus kleinen positiven Kugeln liefert die Amperestunde ungefähr 11 Liter NO bei 0° und 760 mm ((23) S. 745) oder $11/22{,}4 = 0{,}491$ Mol NO, ein Betrag, welcher nach den mir vorliegenden Angaben von derselben Größenordnung ist, wie bei der technischen NO-Darstellung durch den Lichtbogen. Es scheint daraus zu folgen, daß in beiden Fällen ähnliche Vorgänge im Spiel sind, da-

gegen ist die Spannung bei der stillen Entladung viel größer als beim Lichtbogen, ebenso die für die Amperestunde aufzuwendende Arbeit. Dies hat aber mit dem Wesen des Vorganges nichts zu tun, da die hohe Spannung bei der stillen Entladung nur von der Gegenwart von Partien sehr geringen Leitwertes in der Strombahn herrührt (§ 3).

§ 27. Leistungsmessung an Ozonröhren, Leistungsfaktor.

Bei der Ozonisierung durch die stille Entladung ist bisher nur von der Stromausbeute, d. h. von der Ozonmenge pro Amperestunde die Rede gewesen, in der Technik handelt es sich um die Ozonmenge pro Kilowattstunde, was wir die technische Ausbeute nennen wollen. Um diese zu ermitteln, muß man die dem Entladungsapparat zugeführte Leistung messen. Diese ist bei Gleichstrom unmittelbar durch das Produkt aus Strom und Spannung gegeben, bei der mit Wechselstrom betriebenen Ozonröhre kommt außerdem der Leistungsfaktor in Betracht (20).

Eine Ozonröhre ist anzusehen als ein System hintereinander geschalteter Kondensatoren. Wenn der Entladungsraum entweder mit einem vollkommenen Isolator oder einem vollkommenen Leiter gefüllt ist, stellt das System einen vollkommenen Kondensator dar, welcher keine Energie verzehrt, dessen Leistungsfaktor folglich Null ist, für ein gewisses mittleres Leitungsvermögen nimmt der Leistungsfaktor den größten Wert an. Die an die äußeren Elektroden angelegte Wechselspannung E_a sei sinusförmig. Enthält der Entladungsraum einen vollkommenen Isolator, so ist der ganze Strom in diesem Raum ein Verschiebungsstrom, dessen Phase um $\pi/2$ gegen die Spannung E_a verschoben ist. Tritt Leitungsvermögen hinzu, so nehmen die isolierenden Wände des Entladungsraumes periodisch wechselnde Ladungen an, welche eine elektromotorische Gegenkraft (Polarisation) erzeugen, die Potentialdifferenz E_i der inneren Elektrode verringern und eine Phasenverschiebung zwischen E_i bzw. dem Leitungsstrom und E_a hervorrufen. Bei unbegrenzter Zunahme des Leitungsvermögens nähert sich die Phasenverschiebung zwischen dem Leitungsstrom und E_a dem Wert $\pi/2$, die Spannung E_i der Null, so daß schließlich der Leitungsstrom keine Leistung mehr verrichtet. Ist das Leitungsvermögen im Entladungsraum Ohmsches Leitungsvermögen, so läßt sich die Aufgabe mathematisch behandeln. Es kommt an auf die Größe $p = 2\pi\,\Theta/T$, wo $\Theta = \frac{\text{Dielektrizitätskonstante}}{\text{Leitungsvermögen}} \cdot \frac{1}{4\pi\,(\text{Lichtgeschwindigkeit})^2}$ = Relaxationszeit, T die Periode bedeutet. Für einen gewissen kritischen

Wert p_1, der nur von der Kapazität der hintereinander geschalteten Kondensatoren abhängt, ist der Leistungsfaktor am größten. Bei dem praktischen Betrieb der Ozonröhren ist $p < p_1$, so daß mit wachsendem p der Leistungsfaktor wächst.

Fig. 9 zeigt eine Anordnung zur Bestimmung der Leistung

L = eff. Stromstärke $\times$ eff. Spannung $\times$ Leistungsfaktor $= J \cdot E_a \cdot \cos \varphi$.

Der Transformator T ist durch einen metallischen induktionslosen Widerstand AB von 450000 bis 550000 Ω geschlossen, der Zweig CD mit der Ozonröhre ist parallel AB geschaltet.

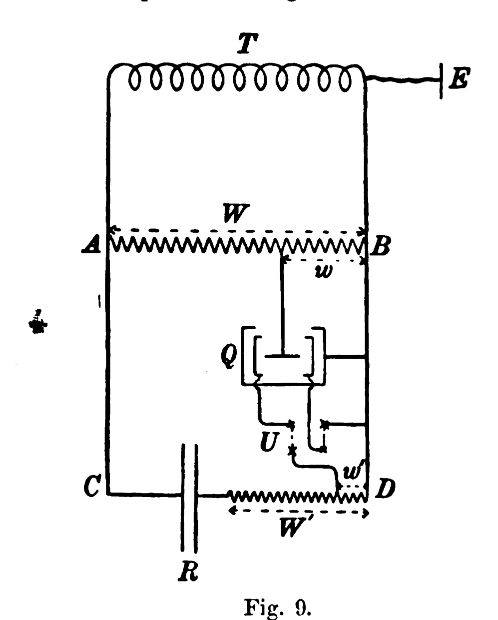


Fig. 9.

Die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung kann man durch eine mit einer Wehneltschen Oxydkathode ausgerüstete Braunsche Röhre sichtbar machen. Der Strom in AB ist mit der Spannung der Ozonröhre in Phase, man schaltet in AB eine kleine Spule ein, durch welche man den Kathodenstrahlen eine magnetische Ablenkung erteilt.

In den Zweig CD schaltet man einen induktionslosen Widerstand ein, die Spannung an seinen Enden ist mit dem Strom durch die Ozonröhre in Phase, wird an einen in der Braunschen Röhre befindlichen Kondensator angelegt und erteilt den diesen passierenden Kathodenstrahlen eine elektrische Ablenkung. Ordnet man die beiden

Ablenkungen senkrecht zueinander an, so beschreibt der Fleck auf dem Fluoreszenzschirm eine Lissajoussche Figur, welche die Phasenverschiebung anzeigt. Ersetzt man zunächst die Ozonröhre durch einen großen Ohmschen Widerstand (Jodkadmium in Amylalkohol), so wird die Schwingungsfigur eine gerade Linie. Schaltet man statt dessen die Ozonröhre ein, so erhält man eine weit geöffnete Lissajoussche Figur, die infolge von Oberschwingungen sehr von einer Ellipse abweicht. Es ist also $\cos\varphi$ von 1 sehr verschieden.

Die Leistung kann aus den beiden Elektrometerausschlägen berechnet werden, welche man in den beiden Stellungen des Kommutators U (Fig. 9) erhält. Zur Bestimmung der Effektivwerte von Strom und Spannung mißt man durch ein Multizellularelektrometer die Spannungen an den Enden von W' und w.

In der folgenden Tabelle sind die Werte des Leistungsfaktors $\cos\varphi$ für einige Fälle verzeichnet ((20) S. 14).

Glasapparate.

d	Frequenz	E_a	i	$\cos\varphi$
0,51	50	8 050	0,132	0,185
1,40	50	10 080	0,102	0,314
1,40	50	16 900	0,193	0,243
3,72	50	17 500	0,159	0,415

Metallapparate.

d	Frequenz	E_a	i	$\cos\varphi$
2,26	50	10 800	0,182	0,431
4,66	50	13 900	0,169	0,450
2,26	100	9 480	0,308	0,451
4,66	100	12 300	0,305	0,447
2,26	510	9 340	1,58	0,537
4,66	510	12 100	1,19	0,704

Steigerung der Stromstärke entfernt den Leistungsfaktor von seinem Maximum, Steigerung der Frequenz bringt ihn dem Maximum näher; doch muß bei stets steigender Frequenz nach Überschreitung des Maximums der Leistungsfaktor wieder abnehmen, um sich der Null zu nähern.

Ein kleiner Leistungsfaktor ist unvorteilhaft, er hat zur Folge, daß nur ein kleiner Teil der verfügbaren Spannung zur Arbeitsleistung ausgenutzt wird. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Glasapparate mit kleinem Elektrodenabstand unzweckmäßig, wobei besonders auf den sehr kleinen Leistungsfaktor des Glasapparats $d = 0{,}51$ hingewiesen

sei. Metallapparate haben größere Leistungsfaktoren, außerdem den Vorteil, daß sie bei gleicher Spannung mehr Strom liefern, als gleich dimensionierte Glasapparate.

§ 28. Technische Ausbeute an Ozon in Ozonröhren.

Die folgende Tabelle, deren Inhalt zum Teil durch die Figuren 5 und 6 dargestellt ist, gibt eine Zusammenstellung über das Verhalten verschiedener Apparate. In der 5. Kolumne sind die Ozonkonzentrationen angegeben, zwischen welchen beobachtet wurde; innerhalb dieser Grenzen konnte innerhalb der Beobachtungsfehler gesetzt werden $\mathfrak{B} = \mathfrak{B}^0 - \beta_{\mathfrak{B}} \cdot c$. Der Gradient $\beta_{\mathfrak{B}}$ ist in der 11. Kolumne angegeben; ferner ist aufgenommen $\mathfrak{B}^4$ und $\mathfrak{B}^{10}$, d. h. die technischen Ausbeuten für die Ozonkonzentrationen 4 und 10, endlich $\cos\varphi$ ((21) S. 33).

Für die technische Ozondarstellung knüpfen sich hieran folgende Bemerkungen:

1. Steigerung der Frequenz gibt bei gleicher Spannung höhere Werte des ozonbildenden Leitungsstroms, was noch deutlicher aus folgenden mit atmosphärischer Luft gemachten Versuchen ((20) S. 15) hervorgeht; die Spannung wurde stets auf 9160 Volt gehalten.

Frequenz	50	360	420	495	526
i	0,125	1,14	1,32	1,52	1,55

Wurde also die Frequenz von 50 auf 526, d. h. auf das 10,5fache gesteigert, so wuchs die Stromdichte von 0,125 auf 1,55, also auf das 12,4fache, wobei noch fast der ganze Strom im Entladungsraum Leitungsstrom war. Durch höhere Frequenz erzielt man also bei gleicher Spannung höhere Stromdichte des ozonbildenden Leitungsstromes, oder bei gleicher Strombelastung verkleinerte Elektrodenoberfläche. Dies hat zur Folge, was technisch wichtig, daß bei gegebener Spannung kleinere Ozonröhren bei größerer Frequenz ebensoviel Ozon liefern, als größere Röhren bei kleinerer Frequenz. Außerdem bringt hohe Frequenz den Vorteil großen Leistungsfaktors, dagegen den Nachteil eines hohen Gradienten β. Die Frequenz darf daher nicht zu hoch gewählt werden.

2. Für die Praxis kommt bis jetzt vorzugsweise die Ozonisierung der atmosphärischen Luft zum Zweck der Trinkwasserreinigung in Betracht, wobei man gewöhnlich Ozonkonzentrationen von 4—5 g/cbm braucht, aber auch schon bis etwa 10 hinaufgegangen ist. Dafür sind die Metallapparate den Glasapparaten entschieden vorzuziehen, sie geben größeren Leistungsfaktor, bei gleicher Spannung täsrkeren Strom und bei

d	i	E_a	p	Temp.	Grenzen c	A^0	β	$\mathfrak{A}^0/2\beta$	$\mathfrak{B}^0$	$\beta_{\mathfrak{B}}$	$\mathfrak{B}^4$	$\mathfrak{B}^{10}$	$\cos\varphi$
						Glasapparate, Freq. 50							
						Sauerstoff							
0,51	0,146	—	762	19,6	18—40	228	0,73	156					
1,4	—	—	768	20	29—106	516	1,79	144					
3,72	0,134	—	766	24	36—45	857	6,04	71					
1,4	0,134	12 100	761	21,2	16—75	536	1,83	146	188	0,86			0,218
3,72	0,085	11 500	752	22,6	14—64	889	6,18	71	153	1,14			0,524
						Atmosphärische Luft							
0,51	0,182	8 050	767	21	4—17	65,7	0,90	36,5	45,5	0,72	41,9	38,3	0,185
1,4	0,193	16 900	763	21,4	9—21	238	2,01	59,2	56,8	0,45	55,1	52,3	0,243
3,72	0,160	17 500	762	21,7	15—34	451	7,22	31,2	60,1	0,90	56,1	51,1	0,415
						Metallapparate							
						Sauerstoff, Freq. 50							
2,26	0,182	—	752	19,8	23—88	796	4,83	82,4					
4,66	0,187	—	755	19,1	20—58	1033	9,25	55,8					
						Freq. 520							
2,26	1,26	8 160	758	22	34—44	819	9,25	44,3	164	1,67			0,568
4,66	1,57	11 900	755	18,5	20—30	1151	22,9	25,2	148	2,93			0,632
						Atmosphärische Luft, Freq. 50							
2,26	0,182	10 800	763	21,2	8—29	383	4,73	40,5	82,6	1,04	78,4	72,2	0,431
4,66	0,169	13 900	763	20,8	12—20	456	11,3	20,2	68,4	1,51	62,4	53,3	0,450
						Freq. 100							
2,26	0,308	9 480	765	21	10—16	357	3,46	51,6	85,2	0,95	81,4	75,7	0,451
4,66	0,280	12 300	765	20,7	9,5—12	426	12,7	16,8	69,0	1,50	63,0	54	0,447
						Freq. 510							
2,26	1,58	9 340	765	18,2	5,8—11	398	10,6	18,3	71,9	1,48	66,0	57,1	0,537
4,66	1,19	12 100	755	18,5	7,2—10,6	500	22,0	11,4	74,7	4,17	58,0	33,0	0,704

nicht zu großem Elektrodenabstand hohe Stromausbeute. Die sechs letzten Zeilen der Tabelle geben das von Herrn Leithäuser und mir in dieser Beziehung Erreichte. Die von uns erzielten technischen Ausbeuten sind wesentlich höher, als die in vorliegenden Angaben mitgeteilten. Da indessen die Art der Leistungsmessung bei diesen Angaben nicht geschildert ist, so will ich dieselben hier nicht anführen, sondern nur die Stellen mitteilen, an welchen sie sich finden ((5); (8); (9); (10), wo der ausnahmsweise hohe Wert $\mathfrak{B}^5 = 211$ gegeben wird, freilich $\mathfrak{B}^{13,3}$ nur 50,4).

Auf die Darstellung hochprozentigen bzw. reinen Ozons nach der Methode von E. Goldstein (Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 3042, 1903) soll hier nur hingewiesen, aber als von dem gegenwärtigen Gedankengang zu weit abliegend, nicht eingegangen werden.

§ 29. Ozonisierung durch Radium.

Bald nach der Entdeckung des Radiums wurde angegeben, daß durch dasselbe die Luft ozonisiert werde. Man kann hierbei die Frage stellen, wieviel Ozon von 1 Gramm Radium im radioaktiven Gleichgewicht zu erwarten ist, wenn 1. die Ozonisierung von der ausgesandten α- und β-Strahlung herrührt, 2. dabei die Amperestunde eine Ozonisierung von derselben Größenordnung wie bei der stillen Entladung hervorbringt.

Ist ein Gramm Radium im radioaktiven Gleichgewicht, so ist die Gesamtemission des Radiums selbst und seiner Zerfallprodukte an α-Teilchen nach Rutherford (dieses Jahrb. **5**, 422, 1908) $13,6 \cdot 10^{10}$, an β-Teilchen nach Makower (Phil. Mag. (6) **17**, 171, 1909) $10 \cdot 10^{10}$. Mit dem Wert $4,65 \cdot 10^{-10}$ elektrost. Einh. des elektrischen Elementarquantums und der Annahme, daß ein α-Teilchen das doppelte Elementarquantum trägt, entspricht folglich die Gesamtemission pro Gramm Radium dem Strom

$$J = \frac{4,65 \cdot 37,2}{3 \cdot 10^9} = 57,8 \cdot 10^{-9} \text{ Ampere.}$$

Der größte Wert der von der stillen Entladung im Sauerstoff erhaltenen Stromausbeute beträgt 1150 g Ozon pro Amperestunde. Danach wäre unter den gemachten Voraussetzungen die von 1 g Radium im radioaktiven Gleichgewicht zu erwartende Ozonmenge $57,8 \cdot 10^{-9} \cdot \cdot 1150 \cdot 10^3 = 66,5 \cdot 10^{-3}$ Milligramm Ozon pro Stunde, ein äußerst kleiner Betrag.

Es wäre hiernach von Interesse, mit den zurzeit zur Verfügung

stehenden großen Quantitäten von Radiumsalz die Versuche über die Ozonisierung wieder aufzunehmen.

§ 30. Chemische Wirkung durch stille Entladung und durch kurzwellige Strahlung.

Die Bedingungen bei den Versuchen über die chemische Wirkung elektrischer Entladungen in Gasen sind deshalb kompliziert, weil bei der Veränderung des Gases — indem man z. B. den Druck oder die chemische Natur desselben variiert — nicht nur der Körper, auf welchen die Wirkung ausgeübt wird, sondern auch das wirksame Agens sich ändert. Denn unzweifelhaft sind die erregten Ätherwellen sowie die Geschwindigkeiten der bewegten Ladungen bei gleicher Stromstärke mit der Beschaffenheit des Gases veränderlich (vgl. auch § 13).

Dagegen kann man bei der Untersuchung der verwandten photochemischen Wirkungen das Objekt, auf welches die Wirkung ausgeübt wird, nämlich das Gas, verändern, und dabei das wirksame Agens, nämlich die Bestrahlung, konstant erhalten. Ich glaube daher, daß ein Fortschritt auf dem behandelten Gebiet zurzeit von einem eingehenden Studium der photochemischen Wirkung und der Absorption kurzwelliger Strahlung bei gasförmigen Körpern zu erwarten ist, wobei besonders das Ammoniakgas ein geeignetes Versuchsobjekt zu sein scheint. Auch für das Studium der Eigenschaften der Kathodenstrahlen konnte man reine Versuchsbedingungen erst herstellen, seitdem es Lenard gelungen war, den Raum, in welchem die Strahlen entstehen, von dem Raum, in welchem ihre Wirkungen beobachtet werden, zu trennen.

(Eingegangen 22. April 1909.)

Über einen Fortschritt in der atomistischen Auffassung der Materie.

Von Stephan Jahn.

Seit vor gerade 100 Jahren John Dalton in seinem berühmten Werke „A new system of chemical philosophy" die alte Atomhypothese durch Aufstellung der stöchiometrischen Grundgesetze zu einer experimentell fruchtbaren wissenschaftlichen Anschauung erhoben hatte, ist

dieselbe zu einem Fundament des gesamten Weltgebäudes der theoretischen Physik und Chemie geworden.

So oft nun aber auch die Atomtheorie durch Auffindung neuer Tatsachen ihren großen heuristischen Wert erwiesen hatte, so wenig durfte eine strenge Kritik die Frage aus dem Auge verlieren, ob durch den Fortschritt unserer Kenntnisse die Grundlagen derselben nur bestätigt, oder ob sie auch exakt bewiesen werden. Hierzu konnte man nun jene Erscheinungen in Berücksichtigung ziehen, welche erst mit der Einführung der Atomhypothese eine anschauliche Bedeutung gewinnen und die daher als ihre hauptsächlichsten Stützen anzusehen sind: Also auf dem Gebiete der Chemie die stöchiometrischen und stereochemischen Gesetzmäßigkeiten, auf dem der Physik, den großen Komplex von Tatsachen, der Gegenstand der sogenannten kinetischen Theorie geworden ist.

Überall hat sich hier eine Bestätigung der Atomhypothese ergeben, soweit es experimentelle oder rechnerische Schwierigkeiten gestatten; wenn ihr trotzdem von einigen bedeutenden Forschern bis vor kurzem nur der Charakter einer fruchtbaren Arbeitshypothese zugesprochen wurde, so lag es daran, daß ein direkter Beweis ad oculos für sie fehlte. Und es war ja die Frage so zu stellen, ob eine bestimmte Gesetzmäßigkeit einzig und allein durch atomistische bzw. kinetische Vorstellungen qualitativ und quantitativ deutbar ist, ganz abgesehen von dem Gesichtspunkte ihrer leichten Verständlichkeit. Andererseits aber war es sogar möglich, einige Elementarsätze der Atomtheorie aus thermodynamischen Prinzipien, also aus allgemein gültigen Erfahrungssätzen und ohne Benützung einer speziellen Hypothese abzuleiten. Es sind dies gerade die stöchiometrischen Grundgesetze der Chemie.

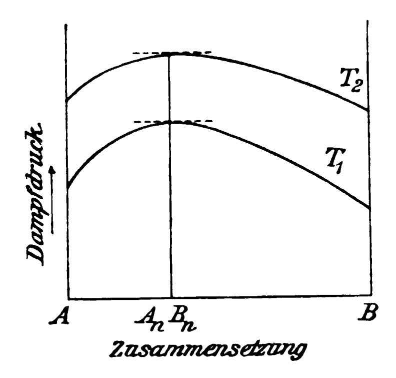
Dieser Schritt gelang Ostwald (1904)[1]. Sein Gedankengang sei hier ganz kurz skizziert. Als wesentliches Kennzeichen einer chemischen Verbindung ist nach ihm zu betrachten, daß bei ihrer Überführung aus einer Phase, also einem physikalisch homogenen Bestandteil eines Systems, in eine andere Phase sowohl der Rückstand, wie die andere Phase ihre Eigenschaften während der ganzen Überführung nicht verändern[2]. Derartige Phasen nennt man nach Ostwald hylotrop und man kann sagen, chemische Individuen bilden hylotrope Phasen. So sind z. B. Wasser und Wasserdampf im Gleichgewicht miteinander

1) W. Ostwald, Faraday Lecture, Leipzig 1904.

2) R. Ruer, Zeitschr. f. phys. Chem. 64, 357, 1908, gibt eine Ergänzung u. Kritik dieses Satzes.

hylotrope Phasen, nicht aber verdünnte Schwefelsäure und der mit der Lösung korrespondierende Dampf.

Nimmt man nun ein System von zwei hylotropen Körpern und trägt man in einem Diagramm die Zusammensetzung eines sich stetig ändernden Gemisches als Abszisse, den Dampfdruck als Ordinate auf, so ergibt sich in einer Reihe häufiger und für diese spezielle Betrachtung wichtiger Fälle das folgende Bild.



Dann sagt ein auf thermodynamischer Grundlage fußender Satz aus: Hat die Dampfdruckkurve wie in dem Diagramm an einer Stelle eine horizontale Tangente, so bildet das zugehörige Gemisch hylotrope Phasen, verhält sich also wie ein chemisches Individuum. Verschiebt sich diese Stelle nicht mit der Temperatur (oder dem äußeren Druck) in einem gewissen Gebiete ($T_1 - T_2$), so ändert sich auch die Zusammensetzung der hylotropen Phase $A_m B_n$ nicht; diese Konstanz in einem begrenzten Temperatur- und Druckgebiet ist aber eben als Charakteristikum einer chemischen Verbindung anzusehen. Hiermit ist aber das erste stöchiometrische Gesetz, das der konstanten Gewichtsverhältnisse, aus bloßen Erfahrungstatsachen deduziert.

Mit Hilfe dieses Gesetzes der konstanten Proportionen läßt sich nun aber auch das Gesetz der einfachen und multiplen Verbindungsgewichte beweisen, wenn man abermals als Erfahrungstatsache ansieht, daß Eigenschaften und Zusammensetzung einer Verbindung unabhängig sind von dem Verfahren ihrer Darstellung. Entsteht nämlich aus den hylotropen Phasen (A) und (B) die Verbindung (AB), so muß nach Obigem (A) zu (B) in einem konstanten Mengenverhältnisse stehen. Bildet sich ferner aus (AB) und (C) die Verbindung (ABC), so stehen die drei Bestandteile in einem bestimmten Verhältnisse zueinander; vermag auch (B) und (C) zu einer Verbindung zusammenzutreten, so muß dies,

damit sich (*ABC*) aus (*A*) und (*BC*) bilden kann, in demselben Verhältnisse geschehen, wie durch Analyse von (*ABC*) direkt festgestellt werden kann. Dies aber ist der Inhalt des Gesetzes von den Verbindungsgewichten und in ähnlicher Weise läßt sich auch das der multiplen Proportion ableiten.

Man erkennt aus dem Gesagten, daß es möglich ist, diese Gesetze zu begründen, ohne von dem Begriffe des Atoms irgendwie Gebrauch machen zu müssen. In vielen Fällen hingegen, wo es sich um eine räumliche Differenzierung handelt, wie bei stereochemischen Problemen, oder um Zustände, die nicht Gleichgewichten entsprechen, wie z. B. bei den Konvektionserscheinungen in Gasen, ist eine völlige Umgehung der atomistischen Hypothese dem Anschein nach nicht in gleicher Weise durchführbar. Man hätte sich sonst begnügen müssen, eine Reihe von Tatsachen, wenn auch in exakt mathematischer Formulierung, ohne jeden Zusammenhang nebeneinander hinzustellen.

Gelingt es indes, die Atome und ihre Bewegung oder hieraus ganz direkt folgende Erscheinungen zu unmittelbaren Erfahrungstatsachen zu machen, so ist auch nach der Methodik der strengen Empirie die atomistische Anschauung und damit auch die Berechtigung auf ihr basierender Erklärungen erwiesen. Über diesen in den letzten Jahren erzielten Fortschritt der Atomtheorie soll hier das Wesentlichste berichtet werden.

Er ist verknüpft mit einem schon seit langem bekannten Phänomen, dessen große Bedeutung aber erst durch Untersuchungen von v. Smoluchowsky und Einstein klar ersichtlich wurde, nämlich der Brownschen Molekularbewegung. Der englische Botaniker Brown bemerkte schon im Jahre 1827, daß sich aufgeschlemmte Pollenkörner, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind, bei der Betrachtung unter dem Mikroskop in dauernder Bewegung befinden und er konnte zeigen, daß sich auch andere nicht organisierte Substanzen ganz ähnlich verhalten. Von späteren Arbeiten über diesen Gegenstand ist vor allem eine gründliche experimentelle Untersuchung von Gouy[1]) aus dem Jahre 1888 erwähnenswert, da dieser Autor zu dem Schlusse kommt, daß sich das Phänomen ohne jede äußere Bewegungsursache bei konstanter Temperatur vollzieht, unabhängig von der Beschaffenheit der suspendierten Partikeln ist, während sich dagegen die Temperatur und die Zähigkeit des flüssigen Mediums von wesentlichem Einfluß erweist.

1) G. Gouy, Journ. de Phys. **7**, 561, 1888; Compt. rend. **109**, 102, 1899.

Messende Versuche sind von F. Exner[1]) ausgeführt worden (neue ganz ähnliche Versuche von Chaudesaigues[2]) stehen in guter Übereinstimmung mit den Angaben Exners); mittels eines Abbeschen Zeichenapparates konnte er die Geschwindigkeit der Partikeln in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Größe ihres Radius ϱ bestimmen, wobei ihm als Versuchsobjekt Gummigutt, ein in Wasser fein suspendiertes Harz diente. In der folgenden Tabelle sind seine Resultate angegeben.

Temperat. Celsius °	Geschwindigkeit C für (in mm/sec)		
	$\varrho = 0{,}0002$ mm	$\varrho = 0{,}00045$ mm	$\varrho = 0{,}00065$ mm
23	0,0038	0,0033	0,0027
34	—	0,0034	0,0028
56	0,0040	0,0037	0,0033

Für die Zunahme der Bewegung mit der Temperatur fand Exner bei einem Teilchen vom Radius $\varrho = 0{,}00035$ mm.

$\varrho = 0{,}00035$ mm	
Temperatur Cels. °	Geschwindigkeit C
20	0,0032 mm
37	0,0039 „
71	0,0051 „

Die für die quantitativen Beziehungen gültigen Formeln sind von den obengenannten Autoren auf ganz verschiedenem Wege entwickelt worden. Der Gang der Rechnung von v. Smoluchowsky knüpft an ein Hauptpostulat der kinetischen Theorie[3]); nach dieser ist in stationärem Zustand die mittlere kinetische Energie eines Teilchens von der Masse M gleich der mittleren kinetischen Energie der Flüssigkeitsmoleküle, also $M\overline{C^2} = m\overline{c^2}$, wobei die kleinen Buchstaben sich auf das Flüssigkeitsmolekül beziehen. Nun ist bekanntlich, wenn N die Molekelzahl im Grammol, $\frac{N m \overline{c^2}}{3} = RT$ oder $m\overline{c^2} = 3kT$, wo $k = \frac{R}{N}$ — die Plancksche Konstante — gleich ist

$$k = 1{,}346 \cdot 10^{-16} [\mathrm{cm, gr, sec}].$$

1) F. Exner, Ann. d. Phys. 2, 843, 1900.

2) Chaudesaigues, Compt. rend. 147, 1044, 1908.

3) M. v. Smoluchowsky, Ann. d. Phys. 21, 756, 1906; daselbst Literaturübersicht.

Berechnet man hieraus für ein Teilchen des spezifischen Gewichts 1 und einen Radius $\rho = 10^{-4}$ cm die Geschwindigkeit C, so findet man $C = 0{,}17$ cm bei $T = 300^0$. Der von Exner angegebene Betrag ist ca. tausendfach kleiner, es scheint demnach keine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu bestehen. Nun ist aber zu bedenken, daß man ja nie die wirkliche Bewegung wahrnimmt, ein Teilchen mit obiger geradliniger Geschwindigkeit würde ja sofort aus dem Sehfeld des Mikroskops verschwinden; sondern man sieht nur, wieweit durch eine ungeheure [$10^{16} - 10^{20}$ pro Sek.] Anzahl zickzackförmiger, mit obiger Geschwindigkeit ausgeführter unwahrnehmbarer Bewegungen ein suspendiertes Teilchen auf einer aus merklich geradlinigen Stücken zusammengesetzten Bahn in der Zeiteinheit fortgebracht wird. Es erhebt sich demnach die Aufgabe, diese Strecke aus der kinetischen Theorie zu berechnen.

Natürlich kann diese Berechnung nur den Charakter einer Annäherung tragen, da es ja eine exakte kinetische Theorie des flüssigen Zustandes noch nicht gibt. Der Gang derselben ist der folgende: Es gilt für ein Teilchen M jedenfalls eine Gleichung für die Bewegung im reibenden Medium: $C = C_0 e^{-\frac{S}{M} t}$ ($S C$ Reibungskraft); $\frac{M}{S} = \tau$ kann man als Relaxationszeit betrachten, und sie gibt ein Maß für die Zeit, innerhalb welcher die Bewegung eines Teilchens geradlinig verläuft: Die mittlere geradlinige, scheinbar freie Elementar-Weglänge λ wird daher der Größenordnung nach $C_0 \tau$ sein.

Nun hat v. Smoluchowsky an anderer Stelle[1]) abgeleitet, daß für den in einer Sekunde zurückgelegten Weg eines Gasteilchens gilt $\Lambda = \lambda \sqrt{2 \nu}$; verwenden wir diese Formel und setzen für λ die oben gefundene scheinbar freie Weglänge und für $\nu = \frac{1}{\tau}$ ein, so erhält man

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2 M C^2}{S}} = \sqrt{\frac{6 k \cdot T}{S}}.$$

Eine Prüfung der Berechtigung der Formel, insbesondere des Ansatzes der Relaxationszeit als Maß für die freie Weglänge ergibt sich, indem man sie für ideale Gase anwendet, wo die strenge Theorie auch eine von der obigen unabhängigen Berechnung erlaubt. Ein Vergleich lehrt, daß die Formeln bis auf den Zahlenwert der Konstante, für den sich ein etwa 50 Proz. höherer Wert ergibt, übereinstimmt. Korrigiert

1) M. v. Smoluchowsky, Bull. Acad. Cracovie 1906, S. 202.

man danach noch den konstanten Faktor durch Multiplikation mit $\frac{8}{3\sqrt{3}}$ und berücksichtigt, daß nach der bekannten Formel von Stokes $S = 6\pi\eta\varrho$, wo η die innere Reibung des Mediums bedeutet, so ergibt sich schließlich:

$$\Lambda = \frac{8}{3}\frac{\sqrt{k}}{\sqrt{3\pi}}\cdot\sqrt{\frac{T}{\eta\varrho}} = 10^{-8}\cdot\sqrt{\frac{T}{\eta\varrho}}.$$

Wie man sieht, ist die Masse M des suspendierten Teilchens in der Formel nicht enthalten. Die Bewegung ist nur von der Größe, nicht aber von dem Gewichte des Teilchens abhängig, und es ist in der Tat überraschend zu sehen, wie Teilchen verschiedener Provenienz, Luftbläschen usw., Bewegungen derselben Größenordnung ausführen.

Ferner ergibt sich aus der Formel eine erhebliche Abhängigkeit von der Temperatur wegen der Änderung von T und vor allem von η; dementsprechend findet auch Exner für das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei 20^0 und 71^0 C 1,6, während sich aus der Formel 1,74 berechnet. Eine ähnlich gute Übereinstimmung hat auch jüngst (1908) M. Seddig konstatiert[1]), der die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit suspendierter Zinnoberteilchen auf photographischem Wege zu messen vermochte.

Hauptsächlich ist aber von Wichtigkeit, daß die Theorie auch die Größenordnung der Bewegung in guter Übereinstimmung mit dem Experimente voraussagen läßt. So berechnen sich aus obiger Formel für $t = 23^0$ (Medium Wasser, $\eta = 936\cdot 10^{-5}$) die folgenden Λ-Werte für Teilchen verschiedener Größe:

ϱ	0,00002 cm	0,000045 cm	0,000065 cm
Λ berechnet. . . .	0,00040 „	0,00027 „	0,00022 „
von Exner gefunden	0,00038 „	0,00033 „	0,00028 „

Diese Übereinstimmung muß man in Anbetracht der sowohl der Theorie wie der Beobachtung anhaftenden Fehlerquellen als eine sehr überzeugende ansehen, um so mehr, da die Versuche von Chaudesaigues die experimentellen Resultate Exners völlig bestätigt haben.

Überlegungen ganz anderer Art, als die eben erwähnten Smoluchowskys, führen A. Einstein[2]) zu einem fast identischen Resultate. Sein Ausgangspunkt ist folgende Erwägung: „Vom molekular-kinetischen Standpunkte unterscheidet sich ein gelöstes Molekül von einem sus-

1) M. Seddig, Phys. Zeitschr. **9**, 465, 1908.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. **17**, 549, 1905; Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 235, 1908.

pendierten Körper bloß durch die Größe, und man sieht nicht ein, warum einer Anzahl suspendierter Körper nicht derselbe osmotische Druck entsprechen sollte, wie der gleichen Anzahl gelöster Körper." Diese Annahme ergibt sich aber auch als direkte und notwendige Konsequenz der molekular-kinetischen Anschauung, wie Einstein analytisch nachweist. Demnach ist der Druck p gleich $\frac{R}{N} n T$, wenn n die Anzahl der suspendierten Teilchen in der Volumeinheit, N die Anzahl der in einem Grammol enthaltenen Moleküle bedeutet. $\frac{R}{N}$ ist wieder gleich der Planckschen Konstante k, also $1{,}346 \cdot 10^{-16}$ (cm/gr/sec).

Ein schlagender experimenteller Beweis der Richtigkeit dieser Einsteinschen Forderung ist von J. Perrin[1]) erbracht worden. Er maß mittels eines geeigneten Mikroskops durch direkte Auszählung die Zahl suspendierter Gummigutteilchen in verschiedener Tiefe einer 0,12 mm dicken Schicht und fand, nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, eine geometrische Zunahme. Um nun unter Annahme des obigen Gesetzes die barometrische Höhenformel in Anwendung zu bringen, hat man nur zu berücksichtigen, daß die durch den Auftrieb verminderte Erdschwere die Teilchen zu Boden zieht. Da man ihr spezifisches Gewicht, ihre Größe durch Beobachtung der Fallgeschwindigkeit (Stokes) kennt, sind alle Daten zur Berechnung gegeben. Perrin erhält so aus seinen Messungen für die Konstante k bei Zimmertemperatur den Wert $1{,}44 \cdot 10^{-16}$ statt $1{,}34 \cdot 10^{-16}$. Spätere Beobachtungen mit Emulsionen verschiedener Größe ergeben um einige Prozent kleinere Zahlen, so daß der Plancksche Wert mit ausgezeichneter Annäherung erreicht wird. Wenn es sich auch hier nur um Gleichgewichtszustände handelt, ist dieses schöne Resultat doch ein gewichtiger Beitrag im Sinne des hier zu entscheidenden Problems. Denn es fehlen anderweitige Erfahrungstatsachen zur Begründung der Erscheinung, daß sichtbare Teilchen in Wasser nicht zu Boden sinken, obgleich sie schwerer sind als dieses.

Jedenfalls ist aber das Bestehen eines osmotischen Drucks für die suspendierten Teilchen auch experimentell bewiesen und aus seiner molekular-kinetischen Auffassung lassen sich weitere und prüfbare Konsequenzen ableiten.

Es seien nämlich in einer Flüssigkeit n-Teilchen pro Volumeinheit suspendiert. Dann folgt aus einer einfachen Überlegung, daß — bei

---

1) J. Perrin, Compt. rend. **146**, 967; **147**, 530, 1908.

eindimensionaler Formulierung des Problems — nach obiger Voraussetzung und bei Annahme einer auf das einzelne Teilchen wirkenden, nur vom Orte, nicht von der Zeit abhängigen Kraft K, die hydrostatische Grundgleichung gilt

$$nK - \frac{\partial p}{\partial x} = 0 .$$

Das hierdurch bedingte Gleichgewicht faßt Einstein dynamisch als Superposition zweier entgegengesetzter Prozesse auf, eines Diffusionsvorganges einerseits, der Bewegung der Teilchen im reibenden Medium unter dem Einflusse der Kraft K andererseits. Unter dem Einflusse der Kraft K erhalten nun die Teilchen vom Kugelradius ϱ in einer Flüssigkeit mit der inneren Reibung η die Geschwindigkeit $\frac{K}{6\pi\eta\varrho}$ nach der Stokesschen Formel. Dynamisches Gleichgewicht herrscht also, wenn

$$n \frac{K}{6\pi\eta\varrho} = D \frac{\partial n}{\partial x},$$

wo D der Diffusionskoeffizient ist.

Dann folgt aus dem Obigen

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta\varrho} .$$

Ferner findet sich, was noch zu beweisen, daß in der Tat durch die Molekularbewegung der Wärme eine Diffusionsströmung zustande kommt. Es ist nämlich die Bewegung der Teilchen voneinander unabhängig, da ihre Anzahl verschwindend ist gegen die Zahl der Flüssigkeitsmolekeln. Ist nun τ wie oben ein sehr kleines Zeitintervall, innerhalb dessen das Teilchen im Mittel seine Geschwindigkeit in der Richtung der x-Achse behält und Δ ein in der Zeit τ zurückgelegtes Wegstückchen, so wird ein bestimmtes Verteilungsgesetz der Δ bei konstanter Temperatur gelten. Sind n-Teilchen in der Flüssigkeit vorhanden, so wird sein $dn = n\varphi(\Delta)\,d\Delta$, wobei dann natürlich

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\Delta)\,d\Delta = 1;$$

$\varphi(\Delta)$ gibt den Bruchteil der Körperchen, die in der Zeit τ die Elongation Δ erreicht haben.

Ist nun $n = f(x, t)$ die Zahl der Teilchen pro Volumeinheit zur Zeit t im Querschnitt x, so werden offenbar im Volumelemente zwischen den Querschnitten x und $x + dx$ alle jene Teilchen sich zur Zeit

$t+\tau$ befinden, deren Lage zur Zeit t um Δ von x entfernt war, d. h.

$$f(x, t+\tau)\, dx = dx \int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x+\Delta, t)\, \varphi(\Delta)\, d\Delta .$$

Eine leichte weitere Rechnung führt dann zum Resultate

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2}{2}\, \varphi(\Delta)\, d\Delta\right) \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} .$$

Der Klammerausdruck, der x und t nicht enthält, entspricht dem Diffusionskoeffizienten D und es gilt also wirklich die Gleichung der Diffusion

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} .$$

Mit dieser Ableitung wäre zunächst noch nichts erreicht, denn in unserem Falle herrscht ja eine gleichmäßige Verteilung der Suspension durch die Flüssigkeit, und es ist daher schon $\frac{\partial n}{\partial x} = 0$. Die hieraus folgende scheinbar triviale Lösung $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$ gewinnt aber sofort eine andere Bedeutung, wenn man sie wieder molekular-kinetisch auffaßt als Ergebnis der Superposition unendlich vieler, aus allen Volumelementen hervorbrechender Diffusionsströme. Bezeichnet man mit $f(x, t)$ nunmehr die Zahl aller Teilchen in der Raumeinheit die in der Zeit t die Entfernung x von ihrer Ruhelage zur Zeit $t = 0$ erreicht haben, also die Summe aller durch die Elementardiffusionsströme um die Strecke x von ihrer Nullage vorgerückten Teilchen, so ist wieder

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

und gleichzeitig sind als Grenzbedingungen zu erfüllen

$$\text{für } x = 0 \text{ und } t = 0 \quad f(x, t) = 0,$$

$$\text{für } t > 0 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x, t)\, dx = n .$$

Als Lösung erhält man

$$f(x, t) = \frac{n}{\sqrt{4 \pi D t}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4 D t}} .$$

Die mittlere Verschiebung in der x-Achse ist daher aus

$$\left(\frac{1}{n}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \cdot f(x,t)\,dx\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2Dt}$$

und die mittlere Verschiebung überhaupt, reduziert auf eine Sekunde

$$\sqrt{3}\cdot\sqrt{2D} = \sqrt{\frac{kT}{\pi\eta\varrho}}\,.$$

Der von v. Smoluchowsky auf ganz anderem Wege abgeleitete Wert für die mittlere Verschiebung unterscheidet sich also von der Einsteinschen Formel nur um das Hinzutreten des Faktors $\sqrt{\frac{64}{27}}$ so daß auch die theoretische Seite des Phänomens in ihren Grundzügen gut fundiert erscheint. Den Anstoß zu einem weiteren experimentellen Fortschritt brachte nun auch auf diesem Gebiete die Konstruktion des Ultramikroskops[1]) durch die Vertiefung des Studiums der kolloidalen Lösungen, welche die Arbeiten von Zsigmondy und Siedentopf zum Erfolge hatten. Insbesondere Zsigmondy[2]) beschäftigte sich mit den lebhaften, im Ultramikroskop sichtbaren Bewegungserscheinungen kolloidaler Goldlösungen und besprach auch die Frage des Zusammenhangs dieses Phänomens mit der längst gekannten Brownschen Molekularbewegung. Daß dieser Zusammenhang in der Tat besteht und die oben entwickelte Theorie der Beobachtung sogar in quantitativer Hinsicht gerecht wird, hierfür ward aber erst der Beweis durch die schönen Untersuchungen von The Svedberg[3]) erbracht, die er in einer Monographie „Studien zur Lehre von den kolloidalen Lösungen“ zusammengefaßt hat.

Indem Svedberg den Teilchen eine konstante Translationsgeschwindigkeit zuordnete, gelang ihm die ungefähre Ausmessung der Amplitude der Bewegung, die sie durch den Stoß der Moleküle erfahren. Dieser Kunstgriff läßt sich sehr einfach realisieren, wenn man die Flüssigkeit, in welcher die Kolloidteilchen schweben, durch die Küvette unter dem Mikroskopobjektiv strömen läßt. Durch Regulierung des Ausflusses mittels Kapillarröhre und genau einstellbarer Niveaudifferenz wird dann gleichförmige Geschwindigkeit und ihre bequeme Messung leicht erzielt. „Betrachtet man unter Anwendung dieser Vorrichtung eine kolloidale Lösung, so erscheint das Gesichtsfeld von unzähligen sinusoid-

1) H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. **10**, 1, 1903.

2) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905.

3) The Svedberg, Studien zur Lehre von den kolloiden Lösungen; Upsala 1907. Vergl. auch Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 624, 1909.

ähnlichen Lichtkurven durchsetzt. Dieselben stellen sich als ziemlich regelmäßige Wellenlinien von wohldefinierter Länge und Amplitude dar." Der Vorteil dieser Methode liegt also darin, daß sie neben der Weite der Hin- und Herbewegung, da dieselbe um eine in der kurzen Zeit nicht viel veränderliche Mittellage stattfindet, auch das zugehörige Zeitintervall genauer zu schätzen gestattet.

Es ließ sich nun die Theorie in mehrfacher Weise an den kolloidalen Lösungen prüfen. In Frage kommt hier die Größe in einer bestimmten Richtung, wofür sich nach Einstein findet

$$\Delta_x = \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{k\,T}{3\,\pi\,\eta\,\varrho}},$$

worin t die Zeit bedeutet, die zur Zurücklegung des Stückes Δ_x benötigt wird. — Setzt man die Werte der Konstanten ein und multipliziert mit dem Faktor $\sqrt{\frac{64}{27}}$ nach Smoluchowsky, so erhält man

$$\Delta_x = 6 \cdot 10^{-9} \cdot \sqrt{t} \cdot \sqrt{\frac{T}{\eta \cdot \varrho}} \cdot$$

Die Gültigkeit dieser Beziehung konnte Svedberg in doppelter Hinsicht an seinem Versuchsmaterial bestätigen. Hält man die Temperatur und die Teilchengröße konstant, so läßt sie sich schreiben

$$\Delta_x \cdot \eta = \mathrm{K} \cdot \frac{t}{\Delta_x} \cdot$$

Svedberg fand nun $\Delta_x \cdot \eta$ konstant, es muß daher auch $\frac{t}{\Delta_x}$ konstant sein. In der folgenden Tabelle (S. 145 der zitierten Monographie) sind seine — bei Zimmertemperatur — gewonnenen Resultate angegeben.

Tabelle.

Lösungsmittel	$\Delta_x \cdot 10^4$	$\eta \cdot 10^3$	$\Delta_x \cdot \eta \cdot 10^7$	t	$\frac{\Delta_x}{t} \cdot 10^{-2}$	$\Delta_x \cdot 10^4$ ber.
Aceton . . .	6,2	3,2	20	0,016	3,9	1,5
Äthylacetat .	3,9	4,6	18	0,014	2,8	1,1
Amylacetat .	2,9	5,9	17	0,013	2,2	0,9
Wasser . .	2,1	10,2	21	0,0065	3,2	0,5
n-Propylalkohol	1,3	22,6	29	0,0045	2,9	0,3
Kolumne	2	3	4	5	6	7

Die Übereinstimmung in den Kolumnen 4 und 6 ist eine durchaus befriedigende, wenn man außer der Schwierigkeit und Unsicherheit der Messungen noch bedenkt, daß die untersuchten Platinsole Teilchen sehr verschiedenen Durchmessers enthalten und ihr Radius daher in den einzelnen Flüssigkeiten nur annähernd konstant angesehen werden kann. Im Mittel war $\rho = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm, doch kann auch diese Angabe nur als Schätzung bewertet werden. Es darf daher nicht wundernehmen, wenn die Messungen der Weglängen, in der sich alle Fehler der Beobachtung häufen, den Anforderungen der Theorie nur ungefähr entsprechen. Die in der 7. Kolumne tabellierten berechneten Werte von Λ_x sind in der Tat nur der Größenordnung nach den in der ersten Spalte befindlichen gemessenen Werten gleich, im Mittel etwa viermal kleiner. In dieser Hinsicht ist also die Methodik der Beobachtung, insbesondere wohl die richtige Bestimmung der Teilchengröße, vielleicht aber auch die Theorie wegen der Kleinheit der Teilchen noch verbesserungsfähig. Es ist aber durch die Kolumne 4 und 6 erwiesen, daß die Struktur der Formel richtig ist bis auf einen konstanten Faktor. Und dieser Faktor selbst kann sich wenigstens für größere Teilchen von dem Werte 1 nicht sehr wesentlich unterscheiden, wie aus den Arbeiten von Exner und Chaudesaigues mit ihren günstigen Resultaten erhellt. Die obigen und ähnliche von V. Henri[1]) bei der kinematoskopischen Aufnahme der Bewegung in Kautschukmilchsaft ($\rho = 5 \cdot 10^{-5}$ cm) beobachteten Abweichungen sind also wahrscheinlich irgendwelchen noch unbekannten Komplikationen zuzuschreiben.

Die bisherigen Betrachtungen beziehen sich auf Flüssigkeiten. v. Smoluchowsky hat auch die Rechnung für den Fall ausgeführt, daß die Teilchengröße gegen die mittlere Weglänge der Moleküle klein ist. Dies trifft in Gasen unter geeigneten Umständen zu und F. Ehrenhaft[2]) konnte zeigen, daß Silberteilchen an der Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit in Luft die Brownsche Bewegung ausführen. Der Durchschnittswert der von ihm gefundenen Ortsänderung der Teilchen pro Sekunde beträgt $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm/sec, während sich nach Smoluchowsky $4{,}8 \cdot 10^{-3}$ berechnet. Die Größe der Teilchen ist hierbei nur geschätzt und unsicher, so daß die ausgezeichnete Übereinstimmung zum Teil vielleicht zufällig ist. Hieran anschließend sei noch erwähnt, daß, wie De Broglie[3]) gezeigt hat, auch die großen

1) V. Henri, Compt. rend. **146**, 1024, 1908.

2) F. Ehrenhaft, Wien. Akad. Ber. **116**, 1175, 1907; vergl. auch De Broglie, Compt. rend. **146**, 1010, 1908.

3) De Broglie, Ann. Chim. Phys. **61**, 5, 1909.

langsam wandernden Ionen, die unter gewissen Bedingungen entstehen, sich in ähnlicher Weise direkt sichtbar machen lassen. Die Anschauungen über die Elektrizitätsleitung in Gasen finden so eine völlige Bestätigung.

Es läßt sich demnach behaupten, daß die Natur der Brownschen Molekularbewegung aufgeklärt ist, und sich als eine unmittelbare Folge der Stoßwirkung bewegter Moleküle darstellt. Ist es auch nicht gelungen, die Bewegung der einzelnen Moleküle für sich erkenntlich zu machen, so bedeutet doch die direkte Wahrnehmung der kontinuierlichen Bewegung größerer Molekülkomplexe nach den nunmehrigen Ergebnissen von Experiment und Rechnung eine solche Annäherung an die Verwirklichung molekular-kinetischer Vorstellungen, daß sie einem direkten völligen Beweis der Theorie gleichkommt. Mit dieser Theorie ist aber durch das Gesetz von Avogadro die chemische Atomistik so eng verknüpft, daß auch sie mitbewiesen erscheint.

Charlottenburg, Phys. Inst. der techn. Hochschule.

(Eingegangen 29. Mai 1909.)

Nachtrag zu dem Bericht über die zeitlichen Schwankungen der radioaktiven Strahlung.

Von **Edgar Meyer.**

1. Herr K. W. F. Kohlrausch war so freundlich, mich auf einen Rechenfehler in meinem Berichte über die Schweidlerschen Schwankungen[1]) aufmerksam zu machen. Formel (5) auf S. 431 muß lauten:

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{188000 \cdot 4{,}69 \cdot 10^{-10}}{i\,\delta}} = \frac{9{,}39 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{i\,\delta}} \quad \left(\text{statt: } \frac{8{,}82 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{i\,\delta}}\right)$$

Wegen dieses Rechenfehlers sind auch die S. 438 in Tabelle 3, Spalte 6 angegebenen Werte zu klein ausgefallen, sie sind mit 1,06 zu multiplizieren. Der hier in Betracht kommende Teil der Tabelle 3 muß daher lauten:

1) Edgar Meyer, dieses Jahrb. 5, 423, 1908.

i (stat. Einh.)	$\bar{\varepsilon}$ in Proz. beob.	$\bar{\varepsilon} = \frac{9{,}39 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{i\,\delta}}$
0,45	0,144	0,171
0,84	0,113	0,124
1,37	0,087	0,098
2,02	0,076	0,081

Die Übereinstimmung von Spalte 2 mit Spalte 3 ist jetzt nicht mehr so gut. Es hat sich also als richtig erwiesen, daß die frühere gute Übereinstimmung nur als eine zufällige angesprochen wurde (S. 439).

2. Wie mir ferner Herr Kohlrausch brieflich mitteilte, ist es doch möglich, die Schwankungen in seinen Versuchen auch theoretisch zu berechnen. Es geschieht dieses auf Grund einer Messung und einer Berechnungsmethode, die Herr Kohlrausch leider nicht in seiner Veröffentlichung[1]) angegeben hat, die sich aber in seiner Dissertationsschrift (nicht gedruckt; im Archiv der Wiener Universität) finden.

Herr Kohlrausch hat nämlich auch den Sättigungsstrom i_0' seiner Poloniumpräparate in einem genügend großen Gefäße, in dem die α-Strahlen vollständig absorbiert wurden, gemessen und gefunden (korrigiert wegen der Abklingung auf das Datum der anderen Versuche):

$$i_0' = Z\,C'\,e = 1{,}65 \text{ stat. Einh.}$$

Aus dieser Gleichung läßt sich dann Z, die Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Atome, berechnen, da C' und e bekannt sind. Ist nun aber Z bestimmt[2]), so kann man die Anzahl der Ionen C, die von jedem α-Teilchen in einem zu kleinen Gefäß bei Sättigungsstrom, oder aber bei nicht vorhandener Sättigung nur scheinbar erzeugt werden, berechnen, wenn man in demselben Gefäß den Strom als Funktion der angelegten Spannung kennt (Fig. 3 in der Arbeit von Kohlrausch, Tabelle 1 in meinem Bericht). Sind $C_1\, C_2 \cdots C_0$ die Werte dieser Konstanten für verschiedene Potentiale bis zum Sättigungspotential, so ergeben sich die zu berechnenden Schwankungen aus:

1) K. W. Fritz Kohlrausch, Sitzb. d. Wien. Akad. **115**, Abt. IIa, 673, 1906.

2) Es wird

$$Z = \frac{1{,}65}{188000 \cdot 4{,}69 \cdot 10^{-10}} = 1{,}87 \cdot 10^{4}$$

pro Sekunde, oder $Z = 1{,}12 \cdot 10^{6}$ pro Minute.

$$\varepsilon_1 = \sqrt{Z} \cdot C_1 \, e$$
$$\varepsilon_2 = \sqrt{Z} \cdot C_2 \, e$$
$$\vdots$$
$$\varepsilon_0 = \sqrt{Z} \cdot C_0 \, e \, .$$

Da nun $i_1 = Z C_1 e$; $i_2 = Z C_2 e$; ..., ferner Herr Kohlrausch zwei Ionisationsgefäße verwendet, sowie eine Zeiteinheit von 60″ benutzt, so ergeben sich die zu berechnenden Werte als:

$$\varepsilon_n = \frac{i_n}{\sqrt{Z}} \, 60 \cdot \sqrt{2} \text{ stat. Stromeinheiten.}$$

Verwendet man zur Berechnung die neuen Werte $C' = 188000$ und $e = 4{,}69 \cdot 10^{-10}$, so ergeben sich folgende Resultate:

Spannung in Volt . . .	21	41	64	82	124	168	275	367	444
ε beob. in Teilstrichen	8	15	22,5	19,5	23,5	28,4	30,5	27,5	27,2
i (stat. Einh.)	0,50	0,56	0,59	0,62	0,64	0,66	0,68	0,68	0,68
ε ber. aus $\varepsilon_n = \frac{n}{\sqrt{Z}} 60 \cdot \sqrt{2}$	0,0401	0,0449	0,0473	0,0497	0,0513	0,0529	0,0545	0,0545	0,0545
ε ber. in Teilstrichen (Elektrometerempfindlichkeit 1 mm $= 2 \cdot 10^{-3}$ st.Einh.)	20,0	22,4	23,6	24,8	25,6	26,4	27,2	27,2	27,2

Wie man sieht, stimmen die beobachteten Schwankungen (Zeile 2) und die berechneten (Zeile 5) von 80 Volt an sehr gut überein. Unterhalb 80 Volt nehmen aber die beobachteten Schwankungen schneller ab, als die theoretisch berechneten. (Der Wert bei 64 Volt von $\varepsilon = 22{,}5$ ist sicher zu groß. Vgl. Kohlrausch, l. c., Fig. 2.) Dasselbe Resultat ergab sich in meinem Bericht (Tabelle 1) durch Berechnung der prozentischen Schwankung; dieselbe war bis etwa 80 Volt konstant, bei kleineren Potentialen nahm sie aber stark ab. Woher diese Abnahme kommt, bleibt noch unaufgeklärt.

Durch diese Korrektionsrechnung wird natürlich die Arbeit von Herrn Kohlrausch noch viel wertvoller.

Rechnet man mit den alten Zahlenwerten der beiden Konstanten $C = 80000$ und $e = 3{,}4 \cdot 10^{-10}$, so ist die Übereinstimmung zwischen ε beob. und ε ber. eine sehr schlechte. Aus diesem Grunde hatte auch Herr Kohlrausch, der zur Zeit seiner Arbeit natürlich keine Kenntnis der neuen Werte der Konstanten hatte, von einer Angabe der Zahlenwerte für die theoretische Schwankung abgesehen.

Zu bemerken bleibt aber noch, daß bei einem zu kleinen Gefäße die Konstante C immerhin einen Mittelwert darstellt und dadurch zu Schwankungen Veranlassung geben kann. Man hat dann einen ähnlichen Vorgang, wie er in meinem Berichte bei der Besprechung des Versuches von Herrn Geiger auf S. 441 auseinandergesetzt wurde.

Zürich, im April 1909.

(Eingegangen 9. Mai 1909.)

Druckfehlerberichtigung.

In dem Bericht des Herrn O. v. Baeyer, Über die Struktur von Spektrallinien, dieses Jahrbuchs **6**, 50, 1909 sind folgende Druckfehler zu verbessern:

S. 56, Formel (6) soll heißen

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = \frac{\lambda p}{\Delta\lambda} = p\,\frac{d}{\lambda}\left\{(n-1) - \lambda\,\frac{dn}{d\lambda}\right\}.$$

S. 58 und 59, in den auf die Formel (10) folgenden Formeln muß überall statt (n^2-1): $\sqrt{n^2-1}$ gesetzt werden. Es ist demnach

$$\gamma = 2d\sqrt{n^2-1}$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda}{\frac{2d\sqrt{n^2-1}}{\lambda} - \frac{2d}{\sqrt{n^2-1}}\frac{dn}{d\lambda}n}$$

$$\frac{\lambda}{\delta\lambda} = p\,2d\left\{\frac{\sqrt{n^2-1}}{\lambda} - \frac{n}{\sqrt{n^2-1}}\frac{dn}{d\lambda}\right\}.$$

S. 63, bei dem letzten Trabanten der Hg-Linie $\lambda = 4078$ ist der von Gehrcke u. Baeyer beobachtete Wert $+0{,}081$ statt $+0{,}181$.

S. 64, bei dem letzten Trabanten von $\lambda = 5461$ ist der von denselben Verfassern angegebene Wert

$+0{,}2\ldots$ statt $2,\ldots.$

(Eingegangen 1. Juni 1909.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

J. S. Townsend, The charges on ions in gases and the effect of water vapour on the motion of negative ions. Proc. Roy. Soc. **81**, 464—471, 1908.

J. Franck u. W. Westphal, Über doppelt geladene Gasionen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 146—154, 1909.

E. Meyer, Über eine neue Wirkung des elektrischen Stromes. Zur Deutung der Versuche des Herrn M. Cantor. Phys. Zeitschr. **10**, 90—91, 1909.

W. Wilson, The effect of pressure on the natural ionization in a closed vessel, and on the ionization produced by the γ-rays. Phil. Mag. **17**, 216—225, 1909.

C. S. Wright, On variations in the conductivity of air enclosed in metallic receivers. Phil. Mag. **17**, 295—318, 1909.

J. A. Crowther, On the relation between ionization and pressure for Röntgen-rays in different gases. Proc. Roy. Soc. **15**, 34—37, 1908.

J. A. Crowther, On the relative ionization produced by Röntgen-rays in different gases. Proc. Cambr. Soc. **15**, 38—39, 1908.

Ch. G. Barkla, Ionization by Röntgen rays. Nat. **80**, 187, 1909.

M. de Broglie, Recherches sur les centres électrisés en faible mobilité dans les gaz. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1908. Ann. chim. phys. **16**, 5—69, 1909.

D. Isitani, Note on the variation of the number of ions in free atmosphere. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **4**, 416—421, 1908.

A. S. Eve, Ionization in the atmosphere. Nat. **80**, 36—37, 1909.

G. Moreau, Sur la masse de l'ion négatif d'une flamme. C. R. **148**, 342 bis 344, 1909.

H. A. Wilson, The electrical properties of flame. Nat. **80**, 143—144, 1909.

E. M. Wellisch, The laws of mobility and diffusion of the ions formed in gaseous media. Proc. Cambr. Soc. **15**, 1—10, 1908.

G. Reboul, Phénomènes électrocapillaires dans les gaz aux basses pressions. C. R. **148**, 221—223, 1909.

E. Müller, Lichtelektrische Untersuchungen an Alkalimetallen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 72—86, 1909.

J. A. Fleming, A note on the photoelectric properties of potassium-sodium alloy. Phil. Mag. **17**, 286—295, 1909.

P. Lenard u. **S. Saeland,** Über die lichtelektrische und aktinodielektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren. Ann. d. Phys. **28**, 476—482, 1909.

E. Bloch, Sur le rôle des impuretés dans l'effet photo-électrique sur les liquides. C. R. **148**, 621—622, 1909.

J. A. Pollock and **A. B. B. Ranclaud,** The discharge of electricity from glowing carbon. Phil. Mag. **17**, 366—374, 1909.

A. Wehnelt u. **F. Jentzsch,** Über die Energie der Elektronenemission glühender Körper. Ann. d. Phys. **28**, 537—552, 1909; Verh. D. Phys. Ges. **11**, 105—108, 1909.

H. A. Wilson, Note on the effect of hydrogen on the discharge of negative electricity from hot platinum. Proc. Roy. Soc. **82**, 71—72, 1908.

J. J. Thomson, On the carriers of the positive charges of electricity emitted by hot wires. Proc. Cambr. Soc. **15**, 64, 1908.

F. C. Brown, The kinetic energy of the positive ions emitted by hot platinum. Phil. Mag. **17**, 355—361, 1909.

G. Jaffé, Die elektrische Leitfähigkeit des reinen Hexans. Ann. d. Phys. **28**, 326—370, 1909.

C. E. Haselfoot, The charges on ions produced by radium. Proc. Roy. Soc. **82**, 18—22, 1908.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

J. W. Bispham, Potential gradient in glow discharges from a point to a plane. Proc. Roy. Soc. **81**, 477—495, 1908.

A. Dufour, Sur l'existence d'électrons positifs dans les tubes à vide. C. R. **148**, 481—484, 1909.

A. Dufour, Sur l'hypothèse des électrons positifs dans les tubes à vide. Réponse à la note de M. J. Becquerel. C. R. **148**, 622—625, 1909.

J. Becquerel, Sur l'hypothèse des électrons positifs. Réponse à la note de M. A. Dufour. C. R. **148**, 546—548, 1909.

J. J. Thomson, On the distribution of electric force along the striated discharge. Proc. Cambr. Soc. **15**, 70, 1908.

R. Holm, Untersuchungen über die geschichtete positive Glimmlichtsäule. (Antwort auf die Bemerkungen des Herrn E. Gehrcke.) Phys. Zeitschr. **10**, 158—159, 1909.

O. Reichenheim, Über die Elektrizitätsleitung in elektronegativen Dämpfen und A_1-Strahlen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 168—178, 1909.

Gouy, Sur les décharges électriques dans les champs magnétiques intenses. C. R. **148**, 455—458, 1909.

G. Reboul, Actions électrocapillaires et décharge dans les gaz raréfiés. C. R. **148**, 617—618, 1909.

H. A. Perkins, Effet sélectif dans l'ionisation d'un gaz par un champ alternatif. C. R. **148**, 398—401, 1909.

W. Rudolph, Versuche über die Auslösung des negativen Glimmlichts durch sichtbare und ultraviolette Strahlen. Ann. d. Phys. **29**, 111 bis 124, 1909.

F. E. Nipher, Momentum effects in electric discharge. Science **29**, 237—238, 1909.

C. Müller, Messung hoher Spannungen und Bestimmung des Funkenpotentials für große Schlagweiten. 96 S. Diss. Berlin 1908. Ann. d. Phys. **28**, 585—620, 1909.

M. Toepler, Funkenspannungen zwischen Kugelelektroden; Bemerkungen zu den Angaben von Herrn C. Müller. Ann. d. Phys. **29**, 153—159, 1909.

G. Moreau, Rayonnements et potentiel explosif. Journ. de phys. **8**, 16—33, 94—110, 1909.

A. Odeurs, Recherches sur le potentiel de la décharge disruptive. Bull. de Belg. 1908, S. 855—874.

A. H. Patterson, The „pincheffect" in unidirectional electric sparks. Science **29**, 26—27, 1909.

W. Duddell, Short spark phenomena. Proc. Phys. Soc. London **21**, 275 bis 282, 1908.

E. M. Wellisch and **A. B. B. Ranclaud,** The relighting of the carbon arc. Phil. Mag. **17**, 449—456, 1909.

J. A. Pollock, A note on the electron theory of the carbon arc. Phil. Mag. **17**, 361—366, 1909.

Ch. E. Guye, Der Lichtbogen, sein Mechanismus und seine Anwendungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 17—37, 1909.

8. Elektrische Strahlen.

A. H. Bucherer, Die experimentelle Bestätigung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **28**, 513—526, 1909.

J. Classen, Eine Neubestimmung des Verhältnisses der Ladung zur Masse der Elektronen in den Kathodenstrahlen. Jahrb. d. Hamb. Wiss. Anst. **25**, 1—20, 1907.

O. v. Baeyer, Über langsame Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **10**, 168 bis 176, 1909.

O. v. Baeyer, Reflexion und Sekundärstrahlung langsamer Kathodenstrahlen. Phys. Zeitschr. **10**, 176—182, 1909.

R. D. Kleeman, On the velocity of the cathode rays ejected by substances exposed to the γ-rays of radium. Proc. Roy. Soc. **82**, 128—145, 1909.

O. Reichenheim, Über die Erzeugung von Fluoreszenz durch Kathodenstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 45—49, 1909.

N. Campbell, The absorption of β-rays by liquids. Phil. Mag. **17**, 180—190, 1909.

W. Makower, On the number and the absorption by matter of the β-particles emitted by radium. Phil. Mag. **17**, 171—180, 1909.

V. E. Pound, The absorption of the different types of β-rays, together with a study of the secondary rays excited by them. Phil. Mag. **17**, 126 bis 153, 1909.

F. E. Hackett, The secondary radiation excited by γ-rays. Trans. Roy. Dublin Soc. **9**, 201—218, 1909.

J. Stark u. **W. Steubing,** Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen mit Hilfe großer Dispersion. Ann. d. Phys. **28**, 974—998, 1909.

J. Trowbridge, The Doppler-effect in positive rays. Phil. Mag. **17**, 520 bis 524, 1909.

O. Reichenheim, Über die Elektrizitätsleitung in elektronegativen Dämpfen und A_1-Strahlen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 168—178, 1909.

Gouy, Sur les rayons magnéto-cathodiques. C. R. **148**, 681—684, 1909.

M. Moulin, Über die Ablenkung der positiven Strahlen. Le Rad. **6**, 4—5, 1909.

J. Becquerel, Über die Ablenkung gewisser positiver Strahlen. (Antwort auf eine Mitteilung von Moulin.) Le Rad. **6**, 45—47, 1909.

A. Dufour, Sur l'hypothèse des électrons positifs dans les tubes à vide. Réponse à la note de M. J. Becquerel. C. R. **148**, 622—625, 1909.

A. Dufour, Sur l'existence d'électrons positifs dans les tubes à vide. C. R. **148**, 481—484, 1909.

A. Dufour, Sur l'hypothèse des électrons positifs dans les tubes à vide. Réponse à la note de M. J. Becquerel. C. R. **148**, 622—625, 1909.

A. Righi, I raggi magnetici. N. Cim. **17**, 5—11, 1909.

E. Rutherford u. **H. Geiger,** Die Ladung und Natur des α-Teilchens. Phys. Zeitschr. **10**, 42—46, 1909.

E. Rutherford and **T. Royds,** The nature of the α-particle from radioactive substances. Phil. Mag. **17**, 281—286, 1909.

E. Rutherford u. **T. Royds,** Die Natur des aus radioaktiven Substanzen stammenden α-Teilchens. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 1—7, 1909.

W. Duane, Über den Wirkungsbereich der α-Strahlen. Ann. d. Phys. **28**, 443—444, 1909.

H. L. Bronson, On the α-rays from radium B. Nat. **80**, 159, 1909.

F. A. Harvey, Atmospheric radioactivity in California and Colorado and the range of the α-particles from radium B. Phys. Rev. **28**, 188—216, 1909.

O. Hahn, Über eine neue Erscheinung bei der Aktivierung mit Aktinium. Phys. Zeitschr. **10**, 81—88, 1909.

H. Greinacher, Über eine neue Methode zum direkten Nachweis der Ladung der α-Strahlen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 179—184, 1909.

4. Die Ionen in Metallen.

P. Gruner, Über die Bewegung der freien Elektronen in den Metallen. Phys. Zeitschr. **10**, 48—51, 1909.

J. Königsberger, Über Elektrizitätsleitung. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 97—105, 1909.

H. Hörig, Über den Einfluß des Druckes auf die thermoelektrische Stellung des Quecksilbers und der eutektischen Kalium-Natrium-Legierung. Ann. d. Phys. **28**, 371—412, 1909.

C. Benedicks, Über die Härte und den elektrischen Leitungswiderstand der festen Metallösungen. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **61**, 181—186, 1909.

W. Guertler, Stand der Forschung über die elektrische Leitfähigkeit der kristallisierten Metallegierungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 127, 1909.

N. F. Smith, The effect of tension on thermal and electrical conductivity. Phys. Rev. **28**, 107—121, 1909.

A. Guntz et **W. Broniewski,** Sur la résistance électrique des métaux alcalins, du galium et du tellure. C. R. **147**, 1474—1477, 1908; **148**, 204, 1909.

H. Pécheux, De l'influence des matières étrangères au metal, sur la thermoélectricité et la résistivité de l'aluminium. C. R. **148**, 627—628, 1909.

B. Adam, Über die elektrische Leitfähigkeit des Schwefels. Diss. Heidelberg 1908.

A. Wigand, Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. IV. Die elektrische Leitfähigkeit. Ann. d. Phys. **29**, 53—64, 1909.

V. Chiarini, Sopra alcune proprietà elettriche del selenio. Linc. Rend. **18**, 246—253, 1909.

W. Frey, Die Abhängigkeit des Hall-Effekts von der Temperatur. 62 S. Diss. Leipzig 1908.

5. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

A. Heydweiller, Über Ionisationswärme und Ionisationskonstante des Wassers. Ann. d. Phys. **28**, 503—512, 1909.

E. W. Washburn, Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösung. II. III. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 69—126, 1909.

A. Eucken, Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte. Phys. Zeitschr. **10**, 97—99, 1909.

A. Jaquerod, Etude physico-chimique sur l'électrolyse des chlorures alcalins. Détermination des conductibilités électriques, des densités et des chaleurs spécifiques des solutions de chlorure de potassium et de potasse caustique. Journ. chim. phys. **7**, 129—151, 1909.

Ph. Blackmann, Tables of molecular conductivities. Journ. phys. chem. **13**, 144—153, 1909.

S. Serkow, Elektrizitätsleitung der Lösungen von Elektrolyten in Wasser, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton und in binären Gemischen aus diesen Lösungsmitteln. (Schluß.) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **41**, phys. T., 1—43, 1909.

H. E. W. Phillips, The electrical conductivity of phosphoric acid. Journ chem. soc. **95**, 59—66, 1909.

A. Wörmann, Die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit einiger Säuren und Basen in wäßriger Lösung. Ann. d. Phys. **29**, 194 bis 200, 1909.

E. B. R. Prideaux, The relation between composition and conductivity in solutions of meta- and ortho-phosphoric acids. Chem. News **99**, 161 bis 164, 1909.

G. Rosset, Expression de la période de vibration électrolytique des ions et ses conséquences. Lum. électr. **6**, 39—47, 1909.

B. Adam, Über die elektrische Leitfähigkeit des Schwefels. Diss. Heidelberg 1908.

A. Wigand, Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. IV. Die elektrische Leitfähigkeit. Ann. d. Phys. **29**, 53—64, 1909.

J. Schröder, Das Verhalten des Äthyläthers beim Durchgang eines elektrischen Stromes. Ann. d. Phys. **29**, 125—152, 1909.

A. Reychler, Sur l'équilibre de dissociation des électrolytes binaires. Journ. chim. phys. **7**, 58—68, 1909.

C. Chittock, The migration constants of dilute solutions of hydrochloric acid. Proc. Cambr. Soc. **15**, 55—63, 1908.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

W. Nernst, Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Größen. Berl. Ber. 1909, S. 85, 247—267.

R. Lorenz, Zur Frage des Nullpunktes der elektrochemischen Potentiale. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 62—63, 1909.

R. Lorenz, Nochmals zur Frage des Nullpunktes der elektrochemischen Potentiale. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 121—122, 1909.

E. Brunner, Nullpunkt des Potentials. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 64, 1909.

H. Freundlich u. **E. Mäkelt,** Über den absoluten Nullpunkt des Potentials. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 161—165, 1909.

R. Lorenz u. **E. Lauber,** Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode. II. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 157—161, 1909.

R. Lorenz u. **E. Lauber,** Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode. III. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 206—212, 1909.

F. A. Wolff, The temperature formula for the Weston standard cell. Electr. **62**, 762—764, 1909.

F. A. Wolff, Note on the cathode equilibrium of the Weston normal cell. Phys. Rev. **28**, 309—310, 1909.

H. Trog, Galvanisches Element mit Bleisuperoxydelektroden. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 255, 1909.

E. P. Schoch, The electromotive force of nickel and the effect of occluded hydrogen. Amer. Chem. Journ. **41**, 208—232, 1909.

E. P. Schoch, The behaviour of the nickel anode and the phenomena of passivity. Amer. Chem. Journ. **41**, 232—256, 1909.

G. H. Hulett and **R. E. de Lury,** Reduction of cadmium by mercury and the E. M. F. of cadmium amalgams. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1805—1827, 1908.

M. Chanoz, Modifications de la différence de potentiel au contact de deux dissolutions aqueuses d'électrolytes sous l'action du courant continu. C. R. **148**, 33—36, 1909.

M. Chanoz, De la dissymmétrie créée par le courant continu dans les chaînes de dissolutions aqueuses d'électrolytes ayant un ion commun. C. R. **148**, 618—621, 1909.

J. Alvares, Passivität in saurer Lösung. II. Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 155, 1909.

G. Schulze, Über die Maximalspannung der elektrolytischen Ventilzellen. Ann. d. Phys. **28**, 787—807, 1909.

A. Goldmann, Lichtelektrische Untersuchungen an Farbstoffzellen. 49 S. Diss. Leipzig 1908.

P. Hodge, An experimental study of photo-active cells with fluorescent electrolytes. Phys. Rev. **28**, 25—44, 1909.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. Minkowski, Raum und Zeit. Phys. Zeitschr. **10**, 104—111, 1909.

A. Einstein u. **J. Laub,** Bemerkungen zu unserer Arbeit: „Über die elektromagnetischen Grundgleichungen für bewegte Körper." Ann. d. Phys. **28**, 445—447, 1909.

A. Einstein, Bemerkung zu der Arbeit von D. Mirimanoff: „Über die Grundgleichungen . . . ." Ann. d. Phys. **28**, 885—888, 1909.

D. Mirimanoff, Bemerkung zur Notiz von A. Einstein: „Bemerkung zu der Arbeit von D. Mirimanoff . . . ." Ann. d. Phys. **28**, 1088, 1909.

M. Born, Die träge Masse und das Relativitätsprinzip. Ann. d. Phys. **28**, 571—584, 1909.

A. H. Bucherer, Die experimentelle Bestätigung des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **28**, 513—536, 1909.

A. Righi, Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico. Linc. Rend. **17**, 675—681, 1908.

G. F. C. Searle, The impulsive motion of an electrified sphere. Phil. Mag. **17**, 43—71, 1909.

M. Laue, Die Wellenstrahlung einer bewegten Punktladung nach dem Relativitätsprinzip. Ann. d. Phys. **28**, 436—442, 1909.

L. Silberstein, Kritisches zur Elektronentheorie. Ann. d. Phys. **28**, 308 bis 312, 1909.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

F. Ulmer, Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Hölzern mittels elektrischer Schwingungen. Jahrb. d. Hamb. Wiss. Anst. **25**, 21—63, 1907.

C. Sultze, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante flüssiger Kristalle. 48 S. Diss. Halle 1908.

L. Malclès, Recherches expérimentales sur les diélectriques. Ann. chim. phys. **16**, 153—236, 1909.

E. A. Watson, The dielectric strength of compressed air. Electr. **62**, 851 bis 852, 1909.

W. Voigt, Über die pyroelektrische Erregung zentrisch-symmetrischer Kristalle. Zeitschr. f. Krist. **46**, 183—190, 1909.

J. Beckenkamp, Bemerkung zu der Mitteilung von Herrn W. Voigt: „Über die pyroelektrische Erregung zentrisch-symmetrischer Kristalle". Zeitschr. f. Krist. **46**, 191—192, 1909.

W. F. Holman, Die piezoelektrische Erregung von Rohrzucker. Ann. d. Phys. **29**, 160—178, 1909.

J. G. Gray u. **A. D. Roß,** Über die Herstellung permanenter Magnete aus Proben nahzu reinen Kupfers. Phys. Zeitschr. **10**, 59—61, 1908.

L. de la Rive et **Ch. E. Guye,** Sur une propriété caractéristique d'un réseau hexagonal de petits aimants. C. R. **148**, 161—164, 1909.

P. Gehne, Über das Verhalten permanenter Magnete bei Änderung des äußeren magnetischen Widerstandes. Ann. d. Phys. **28**, 553—570, 1909.

J. Pellet, Sur les relations entre le magnétisme et la torsion. Journ. de phys. **8**, 110—117, 1909.

J. Kühle, Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Magnetismus in lokal erregten Eisenstäben und die Frage der magnetischen Viskosität oder Trägheit. 43 S. Aachen 1908.

L. Lombardi, Sulla propagazione del magnetismo nelle aste rettilinee di ferro. N. Cim. **17**, 12—26, 1909.

R. Bernstein, Untersuchung über den Magnetismus einiger Gase und Dämpfe. 59 S. Diss. Halle 1909.

P. Pascal, Propriétés magnétiques de quelques gaz facilement liquéfiables. C. R. **148**, 413—415, 1909.

G. E. Allan, Magnetism of basalt. Phil. Mag. **17**, 572—581, 1909.

B. O. Peirce, On the permeabilities and the reluctivities, for very wide ranges of excitation, of normal specimens of compressed steel, Bessemer steel and Norway iron rods. Sill. Journ. **27**, 273—288, 1909.

B. O. Peirce, On the magnetic behavior of hardened cast iron and of certain tool steels at high excitations. Proc. Amer. Acad. **44**, 351—364, 1909.

J. Shukow, Über den Wärmeeffekt der magnetischen Umwandlung des Nickels und Kobalts. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, chem. T., 1748—1752, 1908.

P. Bary, Phénomènes de striction électromagnétique. Journ. de phys. **8**, 190—196, 1909.

Wedekind, Magnetische Legierungen und Verbindungen aus unmagnetischen Materialien. Vortrag. Elektrot. Zeitschr. **30**, 69—70, 1909.

J. Shukow, Stickstoffhaltige Metalle und deren magnetische Eigenschaften. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, chem. T., 457—459, 1908.

F. Heusler u. **F. Richarz,** Studien über magnetisierbare Manganlegierungen. X. Mitteilung: Über Mangan-Aluminium-Kupfer. Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 265—279, 1909.

Wologdine, Sur les propriétés magnétiques de quelques composés du fer. C. R. **148**, 776—777, 1909.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

A. Einstein, Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. Phys. Zeitschr. **10**, 185—193, 1909.

W. Ritz, Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. (Erwiderung auf den Aufsatz des Herrn A. Einstein) Phys. Zeitschr. **10**, 224—225, 1909.

J. Weiß, Über das Plancksche Strahlungsgesetz. Phys. Zeitschr. **10,** 193 bis 195, 1909.

J. H. Jeans, Temperature-radiation and the partition of energy in continuous media. Phil. Mag. **17,** 229–254, 1909.

J. H. Poynting, Sur la pression de radiation. Arch. sc. phys. et nat. **27,** 5–20, 1909.

O. Wiener, Der Zusammenhang zwischen den Angaben der Reflexionsbeobachtungen an den Metallen und ihren optischen Konstanten. Leipziger Abh. Math.-phys. Kl. **30,** 491—555, 1908.

E. Hagen u. **H. Rubens,** Über die Abhängigkeit des Emissionsvermögens der Metalle von der Temperatur. Berl. Ber. 1909, S. 478—492.

W. W. Coblentz, Radiation constants of metals. Bull. Bur. of Stand. **5,** 339—379, 1909.

F. Leder, Über die absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grund der Alkalimetallspektren und über die Strahlung der Hefnerlampe und des Osmiums. 30 S. Kiel 1908.

A. Becker, Über die Strahlung und Temperatur der Hefnerlampe. Ann. d. Phys. **28,** 1017—1031, 1909.

Foix, Sur le rayonnement de l'oxyde de cerium. C. R. **148,** 92—94, 1909.

C. Féry, Sur l'approximation des corps noirs employés comme récepteurs. C. R. **148,** 777—780, 1909.

C. Féry, Détermination de la constante de la loi de Stéfan. C. R. **148,** 915—918, 1909.

G. Millochau, Contribution à l'étude du rayonnement. C. R. **148,** 780—782, 1909.

J. Koenigsberger u. **K. Kilchling,** Über das Verhalten gebundener und „freier" Elektronen gegen elektromagnetische Strahlung. Ann. d. Phys. **28,** 889—924, 1909.

E. Ch. C. Baly, J. N. Collie and **H. E. Watson,** The relation between absorption spectra and chemical constitution. XIII. Some pyrones and allied compounds. Journ. chem. soc. **95,** 144—158, 1909.

A. E. H. Tutton, Über die optischen Konstanten von Gips bei verschiedenen Temperaturen und den Mitscherlichschen Vorlesungsversuch. Zeitschr. f. Krist. **46,** 135—153, 1909.

R. E. Nyswander, The absorption and reflection of calcite and aragonite for infra-red rays as dependent upon the plane of polarization. Phys. Rev. **28,** 291—308, 1909.

C. Chéneveau, Recherches sur les propriétés optiques des solutions et des corps dissous. Bull. Soc. Franç. de Phys. 1908, S. 177—203.

H. C. Jones and **J. A. Anderson,** The absorption spectra of solutions of a number of salts in water, in certain non aqueous solvents, and in mixtures of these solvents with water. Amer. Chem. Journ. **41,** 163—208, 276—326, 1909.

B. J. Spence, Colloidal solutions and the refractive indices of gold, platinum and silver. Phys. Rev. **28,** 233—263, 1909.

A. Fritze, Über die Dispersion absorbierender Flüssigkeiten. 44 S. Diss. Jena 1908.

H. Rumpelt, Über Doppelbrechung in Metallschichten. 46 S. Diss. Leipzig 1908. Ann. d. Phys. **28**, 621—650, 1909.

A. Garbasso e **G. Fubini,** Sopra il problema più generale dell'ottica. Atti di Torino **44**, 159–216, 1909.

F. A. Molby, The rotatory power of quartz at the temperature of liquid air. Phys. Rev. **28**, 57—63, 1909.

T. M. Lowry, Measurement of rotatory dispersive power in the visible and ultraviolet regions of the spectrum. Proc. Roy. Soc. **81**, 472—474, 1908.

L. Natanson, Note supplementary to a paper „On the elliptic polarization of light transmitted through an absorbing naturally-active medium". Krak. Anz. 1909, S. 25—37.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. Ley, Fluoreszenz und organische Chemie. Zeitschr. f. angew. Chem. **21**, 2027—2038, 1908.

H. Stobbe, Fluoreszenzfarbe und Lösungsmittel. Chem. Ber. **42**, 790—797, 1909.

M. Trautz, Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn D. Gernez: „Untersuchungen über Tribolumineszenz." Phys. Zeitschr. **10**, 255—258, 1909.

F. Dienert, Des matières fluorescentes contenues dans les eaux. Bull. soc chim. **5**, 326—329, 1909.

F. Dienert, Des procédés employés pour mésurer la fluorescence des eaux. Bull. soc. chim. **5**, 330—332, 1909.

O. Reichenheim, Über die Erzeugung von Fluoreszenz durch Kathodenstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 45—49, 1909.

O. Fischer, Über diskontinuierliche Kathodenlumineszenzspektren einiger aromatischer Verbindungen. 35 S. Bonn 1908.

P. Lenard u. **S. Saeland,** Über die lichtelektrische und aktinodielektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren. Ann. d. Phys. **28**, 476—502, 1909.

G. Urbain, Sur la loi de l'optimum des phosphorescences cathodiques des systèmes binaires. C. R. **147**, 1472—1474, 1908.

J. de Kowalski, Sur le déclin de la phosphorescence à basse température. C. R. **148**, 211—220, 1908.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

Cl. Schaefer, Dispersionstheorie und Serienspektren. Ann. d. Phys. **28**, 421—435, 1909.

J. Stark u. **W. Steubing,** Spektralanalytische Beobachtungen an Kanalstrahlen mit Hilfe großer Dispersion. Ann. d. Phys. **28**, 974—998, 1909.

J. Laub, Zur Theorie der Dispersion und Extinktion des Lichtes in leuchtenden Gasen und Dämpfen. Ann. d. Phys. **29**, 94—110, 1909.

C. F. Hogley, The secondary spectrum of hydrogen. Phil. Mag. **17**, 581 bis 583, 1909.

W. N. Hartley, An investigation of the connexion between band and line spectra of the same metallic elements. Trans. Dublin Soc. **11**, 85—138, 1908.

W. N. Hartley, The brilliancy and intensity of the cupric chloride flame spectrum. Nat. **79**, 487, 1909.

E. Néculcea, Recherches théorétiques et expérimentales sur la constitution des spectres ultraviolets d'étincelles oscillantes. 220 S. Paris, A. Hermann, 1908.

H. Schmidt, Prüfung der Strahlungsgesetze der Bunsenflamme. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 87—102, 1909.

E. Bauer, Sur le rayonnement et la température des flammes de bec Bunsen. C. R. **148**, 908—910, 1909.

F. Leder, Über die absolute Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Grund der Alkalimetallspektren und über die Strahlung der Hefnerlampe und des Osmiums. 30 S. Kiel 1908.

G. Duffield, The effect of pressure upon arc spectra. No. 2. Copper, λ 4000 to λ 4600. Phil. Trans. **209**, 205—226, 1908.

H. Auerbach, Spektroskopische Untersuchungen über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschiedener Temperatur. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 30—39, 1909.

M. La Rosa, Trasformazioni dello spettro dell'arco elettrico cantante. Mem. Acc. dei Linc. **7**, 22 S., 1908.

H. Zickendraht, Récherches sur les vapeurs de sodium fluorescentes. Arch. sc. phys. et nat. **27**, 54—68, 1909.

R. W. Wood, Die vollständige Balmersche Serie im Spektrum des Natriums. Phys. Zeitschr. **10**, 88—90, 1908.

R. W. Wood, Die vollständige Balmersche Serie im Spektrum des Natriums. Phys. Zeitschr. **10**, 258—259, 1909.

H. Geißler, Zur anomalen Dispersion des Lichtes in Metalldämpfen. 28 S. Diss. Bonn 1909. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 89, 1909.

H. Konen u. **H. Finger,** Über die Spektra von Funkenentladungen in Flüssigkeiten. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 165—169, 1909.

A. H. Pfund, Eine Neubestimmung der Wellenlängen der zu Vergleichszwecken dienenden Eisenlinien. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 1—16, 1909.

J. Hartmann, Normallinien aus dem Bogenspektrum des Eisens im definitiven Rowlandschen System. Phys. Zeitschr. **10**, 121—124, 1909.

G. Eberhard, Untersuchungen über das Bogenspektrum des Dysprosiums. Publ. Astrophys. Obs. zu Potsdam **20**, Nr. 60, 27 S., 1909.

V. M. Barr, Eine Untersuchung des Spektrums und der Bromide des Columbiums. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1668—1672, 1908.

W. Schwetz, Die Spektren des Wismuts. 40 S. Diss. Bonn 1908.

L. Stüting, Untersuchungen über den roten Teil der Bogenspektren von Nickel, Kobalt und Chrom. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 73—89, 1909.

O. v. Baeyer, Bericht über die Struktur von Spektrallinien. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 50—68, 1909.

H. Nagaoka, On the complex structure of some spectrum lines of mercury. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5**, 2—10, 1909.

F. Himstedt u. **H. v. Dechend,** Über Spektralanalyse des Glimmlichtes in verschiedenen Gasen. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **17**, 127—129, 1908.

T. Royds, The grating spectrum of the radium emanation. Phil. Mag. **17**, 202—204, 156, 1909.

E. Warburg u. **G. Leithäuser,** Über die Analyse der Stickoxyde durch ihre Absorptionsspektra im Ultrarot. Ann. d. Phys. **28**, 313—325, 1909.

F. Ahrberg, Die Berechnung und Dispersion von Argon und Sauerstoff. 30 S. Diss. Halle 1909.

St. Loria, Untersuchungen über die Dispersion des Lichtes in Gasen. Krak. Anz. 1908, S. 1059—1067.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

T. H. Havelock, The dispersion of electric double refraction. Phys. Rev. **128**, 136—139, 1909.

W. König, Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Elmén über elektrische Doppelbrechung in Schwefelkohlenstoff bei niedrigem Potential. Ann. d. Phys. **28**, 413—420, 1909.

M. Tenani, Il fenomeno di Zeeman e il secondo principio della termodinamica. Linc. Rend. **17**, 714—717, 1908.

J. Becquerel, Über die Veränderungen der Emissions- und Absorptionsspektren unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes und über die Frage der positiven Elektronen. Le Rad. **5**, 356—361, 1908.

J. Becquerel, Sur quelques phénomènes optiques et magnéto-optiques dans les cristaux aux basses températures. C. R. **148**, 158—161, 1909.

J. Becquerel, Sur la question de l'émission et de l'absorption de lumière incomplètement polarisée dans un champ magnétique et sur le phénomène de Zeeman dans les spectres cannelés. C. R. **148**, 707—709, 1909.

J. Becquerel, Sur un type nouveau de décomposition magnétique des bandes d'absorption des cristaux. Production simultanée de systèmes polarisés circulairement en des sens opposés. C. R. **148**, 913—915, 1909.

A. Dufour, Sur le pouvoir rotatoire magnétique de la vapeur de fluorure de calcium et la vapeur d'hypoazotide au voisinage des leurs bandes d'absorption. C. R. **147**, 1471—1472, 1908.

A. Dufour, Normale und anormale Veränderungen gewisser Banden in den Emissionsspektren der Moleküle verschiedener Körper im gasförmigen Zustande unter dem Einfluß eines Magnetfeldes. Phys. Zeitschr. **10**, 124—138, 1909.

A. Dufour, Sur les phénomènes de Zeeman normaux et anormaux dans les spectres des vapeurs. (Réponse à la note de M. J. Becquerel.) C. R. **148**, 775—776, 1909.

A. Dufour, Modifications normales et anormales, sous l'influence d'un champ magnétique, de certaines bandes des spectres d'émission de molécules de divers corps à l'état gazeux. Journ. de phys. **8**, 237—264, 1909.

P. Zeeman, The law of shift of the central component of a triplet in a magnetic field. Proc. Amsterdam **11**, 473—477, 1908.

P. Zeeman, Änderung der Wellenlänge an der Mittellinie von Tripletts. Phys. Zeitschr. **10**, 217—221, 1909.

R. Jack, Dissymmetrical separations in the Zeeman effect in Tungsten and molybdenum. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29**, 75—83, 1908.

H. Nagaoka and **S. Amano,** Zeeman effect in weak magnetic fields. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **4**, 421—426, 1908.

S. Amano u. **H. Nagaoka,** Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern. Phys. Zeitschr. **10**, 159—162, 1909.

H. Nagaoka et **S. Amano,** Sur l'effet Zeeman dans les champs magnétiques faibles. Arch. sc. phys. et nat. **27**, 975—982, 1909.

P. Gmelin, Der Zeeman-Effekt einiger Quecksilberlinien in schwachen Magnetfeldern. Absolut gemessen. Ann. d. Phys. **28**, 1079—1087, 1909.

R. Jack, Zeeman-Effekt am Wolfram und Molybdän. Ann. d. Phys. **28**, 1032—1066, 1909.

J. E. Purvis, The radiation of various spectral lines of neon, helium and sodium in a magnetic field. Proc. Cambr. Soc. **15**, 45—52, 1908.

H. Behrens, Über magnetische Zirkularpolarisation in Metallen. 51 S. Münster 1908.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

Ch. G. Barkla and **C. A. Sadler,** The absorption of X-rays. Nat. **80**, 37, 1909.

Ch. G. Barkla, Ionisation by Röntgen-rays. Nat. **80**, 187, 1909.

E. Baßler, Polarisation der X-Strahlen, nachgewiesen mittels Sekundärstrahlung. Ann. d. Phys. **28**, 808—884, 1909.

J. A. Crowther, On the relation between ionization and pressure for Röntgen-rays in different gases. Proc. Roy. Soc. **15**, 34—37, 1908.

J. A. Crowther, On the relative ionization produced by Röntgen-rays in different gases. Proc. Cambr. Soc. **15**, 38—39, 1908.

J. A. Crowther, On the passage of Röntgen-rays through gases and vapours. Proc. Roy. Soc. **82**, 103—127, 1909.

W. Seitz, Bemerkung zu der B. Walterschen Mitteilung über das Röntgensche Absorptionsgesetz. Ann. d. Phys. **28**, 448, 1909.

W. H. Bragg and **J. P. V. Madsen,** An experimental investigation of the nature of the γ-rays. Proc. Phys. Soc. London **21**, 261—274, 1908.

F. E. Hackett, The secondary radiation excited by γ-rays. Trans. Roy. Dublin Soc. **9**, 201—218, 1909.

F. Soddy u. **A. S. Russell,** Die γ-Strahlen des Uraniums. Phys. Zeitschr. **10**, 249—251, 1909.

F. Soddy and **A. S. Russell,** The γ-rays of uranium. Nat. **80**, 7—8, 1909.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

W. Biltz, Über die Temperaturabhängigkeit der Valenz zwischen Metallen und Sauerstoff. Gött. Nachr. 1908, S. 293—317.

A. L. Bernoulli, Eine Atomgewichtsformel auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und der Avogadroschen Regel. Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 391—427, 1909.

A. Sang, Electrons and atomic weight. Nat. **79**, 459, 1909.

F. H. Loring, A new method of mathematically harmonising the weights of the elements, together with a review of kindred work, and some observations concerning the inert gases and satellites. Chem. News **99**, 148—151, 1909.

L. Dubreuil, Les vraies valeurs des poids atomiques. — I. Quelques considérations théoriques: le poids atomique apparent et le poids atomique vrai. Bull. soc. chim. **5**, 172—175, 1909.

L. Dubreuil, Les vraies valeurs des poids atomiques. — II. Calcul simultané des tous les poids atomiques apparents figurant dans un même rapport analytique. Bull. soc. chim. **5**, 175—178, 1909.

L. Dubreuil, Les vraies valeurs des poids atomiques. — III. Les poids atomiques de Stas. Bull. soc. chim. **5**, 260—266, 313—319, 1909.

A. Ch. Gl. Egerton, The divergence of the atomic weights of the lighter elements from whole numbers. Journ. chem. soc. **95**, 238—242, 1909.

E. Ch. C. Baly, J. N. Collie and **H. E. Watson,** The relation between absorption spectra and chemical constitution. XIII. Some pyrones and allied compounds. Journ. chem. soc. **95**, 144—158, 1909.

F. W. Clarke, W. Ostwald, T. E. Thorpe, G. Urbain, Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses für 1909. Chem. Ber. **42**, 11—17, 1909. Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 385—389, 1909. Journ. f. prakt. Chem. **79**, 75—80, 1909.

A. Leduc, A propos du poids atomique de l'argent. C. R. **148**, 42—43 1909.

A. Leduc, Volumes moléculaires, densités et poids atomiques. C R. **148**, 548—550, 1909.

G. P. Baxter and **F. B. Coffin,** A revision of the atomic weight of arsenic. Preliminary paper. The analysis of silver arsenate. Proc. Amer. Acad. **44**, 177—197, 1909.

G. P. Baxter u. **Fl. B. Coffin,** Revision des Atomgewichts von Arsen. Erste Mitteilung: Die Analyse von Silberarsenat. Zeitschr. f. anorg. Chem. **62**, 50—68, 1909.

G. P. Baxter u. **G. St. Tilley,** Revision der Atomgewichte von Jod und Silber. Vorläufige Mitteilung. Die Analyse von Jodpentoxyd. Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 293—319, 1909.

G. P. Baxter, E. Mueller and **M. A. Hines,** A revision of the atomic weight of chromium. First paper. The analysis of silver chromate. Proc. Amer. Acad. **44**, 399—417, 1909. Second paper. The analysis of silver dichromate. Proc. Amer. Acad. **44**, 419—432, 1909.

G. J. Kemmerer, Das Atomgewicht des Palladiums. Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1701—1705, 1908.

A. Gutbier, Über das Atomgewicht des Palladiums. I. Mitteilung: Die Analyse des Palladosoaminchlorids von A. Gutbier, A. Krell u. M. Wörnle. Journ. f. prakt. Chem. **79**, 235—252, 1909.

G. Urbain, Révision des poids atomiques des terres rares. Bull. soc. chim. 5, 133—172, 1909.

A. Skrabal u. **P. Artmann,** Notiz zu der jüngst erfolgten Entdeckung eines neuen, der Zinngruppe angehörigen Elements. Chem.-Ztg. **33,** 143, 1909.

G. Baume et **F. L. Perrot,** Densité du méthane; poids atomique du carbone. C. R. **148,** 39—42, 1909.

V. Lenher, The atomic weight of tellurium. Journ. Amer. Chem. Soc. **31,** 20—24, 1909.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

F. Foerster, Bemerkung betreffs der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen. Zeitschr. f. Elektroch. **15,** 73—76, 1909.

J. Meyer, Ein Beitrag zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupferlösungen. Zeitschr. f. Elektroch. **15,** 65—73, 1909.

E. Abel, Elektrolyse von Kupferlösungen. Zeitschr. f. Elektroch. **14,** 155, 1909.

U. Cialdea, Elettrolisi degli acidi e delle basi. N. Cim. **17,** 66—68, 1909.

H. W. Morse and **C. L. B. Shuddemagen,** The properties of an aluminium anode. Proc. Amer. Acad. **44,** 365—397, 1909.

G. H. Hulett and **R. E. de Lury,** Reduction of cadmium by mercury and the E. M. F. of cadmium amalgams. Journ. Amer. Chem. Soc. **30,** 1805—1827, 1908.

H. G. Byers, Behaviour of calcium and sodium amalgams as electrodes in solutions of neutral salts. Journ. Amer. Chem. Soc. **30,** 1584—1586, 1908.

F. Fischer u. **K. Bendixsohn,** Über die Ozonbildung an ruhenden Strichanoden. Zeitschr. f. anorg. Chem. **61,** 153—180, 1909.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

A. Holt jun., The decomposition of carbon dioxide by the silent electric discharge. Journ. chem. soc. **95,** 30—34, 1909.

E. Briner et **E. L. Durand,** Recherches sur l'action chimique des décharges électriques aux basses températures. Journ. chim. phys. **7,** 1—30, 1909.

A. A. C. Swinton, The occlusion of the residual gas and the fluorescence of the glass walls of Crookes tubes. Proc. Roy. Soc. **81,** 453—459, 1908.

A. Henry, Production rapide d'un vide assez avancé à l'aide de la chaux. Quelques effets de la décharge électrique dans les tubes à vapeur d'eau. Journ. de phys. **8,** 33—38, 1909.

O. Ruff u. **J. Zedner,** Über das Verhalten von Fluor gegen Stickstoff, Sauerstoff und Chlor im elektrischen Lichtbogen und Induktionsfunken. Chem. Ber. **42,** 1037—1046, 1909.

F. Fischer u. **G. Iliovici**, Über die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladung in flüssigem Argon bez. Stickstoff. Chem. Ber. **42**, 527—537, 1909.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

J. Stark, Über eine Beziehung zwischen der Wellenlänge und der chemischen Wirkung des Lichtes. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 12—17, 1909.

A. Byk, Zur Berechnung photochemischer Prozesse. Chem. Ber. **42**, 1145 bis 1149, 1909.

F. Weigert, Über chemische Lichtwirkungen. IV. Weitere Beiträge zur thermodynamischen Theorie photochemischer Prozesse. Chem. Ber. **42**, 850—862, 1909.

Chr. Winther, Zur Berechnung photochemischer Reaktionen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 66—70, 1909.

W. D. Bancroft, The electrochemistry of light. V. Journ. phys. chem. **13**, 181—250, 1909.

G. Kümmell u. **F. Wobig**, Über den Molekularzustand des belichteten Chlorgases. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 252—254, 1909.

H. Becker, Einwirkung des Lichtes auf die Bildung von Schwefelsäure. 60 S. Diss. Göttingen 1908.

E. Paternò, Sintesi in chimica organica per mezzo della luce solare. Linc. Rend. **18**, 104—105, 1909.

G. Ciamician u. **P. Silber**, Chemische Lichtwirkungen. Chem. Ber. **42**, 1386—1391, 1909.

G. Ciamician e **P. Silber**, Azioni chimiche della luce. XIII. Linc. Rend **18**, 216—220, 1909.

A. P. H. Trivelli, A contribution to the photo-chemistry of silver (sub-) haloids. Proc. Amsterdam **11**, 730—748, 1909.

A. Gargam de Moncetz, Sur l'influence des régions extrêmes du spectre dans les phénomènes de solarisation. C. R. **148**, 406—407, 1909.

F. Wentzel, Beiträge zur optischen Sensibilisation der Chlorsilbergelatine. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 113—137, 1909.

A. Goldmann, Lichtelektrische Untersuchungen an Farbstoffzellen. 94 S. Diss. Leipzig 1908.

P. Hodge, An experimental study of photo-active cells with fluorescent electrolytes. Phys. Rev. **28**, 25—44, 1909.

L. R. Ferguson, Actinic influence on electrochemical action. Journ. phys. chem. **13**, 262—265, 1909.

G. Delvalez, Photographies colorées. Journ. de phys. **8**, 180—181, 1909.

A. Wigand, Zur Kenntnis des flüssigen Schwefels. II. Die Wirkung des Lichtes auf das Gleichgewicht im flüssigen Schwefel. Ann. d. Phys. **29**, 32—38, 1909.

A. Wigand, Statik des flüssigen Schwefels im Dunkeln und unter dem Einfluß des Lichtes. Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 442—457, 1909.

Delachanal, Expériences sur un verre à vitre de fabrication ancienne, devenu violet sous l'influence de rayons solaires. C. R. **148**, 639—640, 1909.

P. Villard, Phénomènes pseudo-photographiques. Bull. Soc. Franç. de Phys. 211—225, 1908.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

O. Hahn, Die Arbeiten über Radioaktivität von Oktober 1907 bis November 1908. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 38—50, 1909.

J. Olie jun., Über die Verwendung des Elektroskops bei Aktivitätsmessungen. Chemisch Weekblad **5**, 823—828, 1908.

H. Mache u. St. Meyer, Eine Verbesserung am Engler-Sievekingschen Apparat zur Bestimmung des Emanationsgehaltes von Quellwasser. Zeitschr. f. Instrk. **29**, 65—68, 1909.

C. Chéneveau et A. Laborde, Appareils pour la mesure de la radioactivité d'après la méthode électroscopique. Journ. de phys. **8**, 161—174, 1909.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

G. A. Blanc, L'azione termica e l'azione ionizzante del torio contenuto nelle rocce. Lincei Rend. **18**, 289—294, 1909.

H. L. Bronson, On the α-rays from radium *B*. Nat. **80**, 159, 1909.

E. Rutherford u. H. Geiger, Die Ladung und Natur des α-Teilchens. Phys. Zeitschr. **10**, 42—46, 1909.

E. Rutherford and T. Royds, The nature of the α-particle from radioactive substances. Phil. Mag. **17**, 281—286, 1909.

E. Rutherford u. T. Royds, Die Natur des aus radioaktiven Substanzen stammenden α-Teilchens. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 1—7, 1909.

F. A. Harvey, Bemerkung über α-Strahlen aus Radium *B* und über atmosphärische Radioaktivität. Phys. Zeitschr. **10**, 46—48, 1909.

W. Duane, Über den Wirkungsbereich der α-Strahlen. Ann. d. Phys. **28**, 443—444, 1909.

F. A. Harvey, Atmospheric radioactivity in California and Colorado and the range of the α-particles from radium *B*. Phys. Rev. **28**, 188—216, 1909.

O. Hahn, Über eine neue Erscheinung bei der Aktivierung mit Aktinium. Phys. Zeitschr. **10**, 81—88, 1909.

N. Campbell, The absorption of β-rays by liquids. Phil. Mag. **17**, 180 bis 190, 1909.

W. Makower, On the number and the absorption by matter of the β-particles emitted by radium. Phil. Mag. **17**, 171—180, 1909.

V. E. Pound, The absorption of the different types of β-rays, together with a study of the secondary rays excited by them. Phil. Mag. **17**, 126 bis 153, 1909.

F. Soddy, The rays of uranium *X*. Nat. **80**, 37—38, 1909.

F. Soddy and A. S. Russell, The γ-rays of uranium. Nat. **80**, 7—8, 1909.

E. Henriot, Sur le rayonnement des sels de potassium. C. R. **148**, 910 bis 912, 1909.

F. Soddy u. A. S. Russell, Die γ-Strahlen des Uraniums. Phys. Zeitschr. **10**, 249—251, 1909.

S. Ruß and W. Makower, The radiation of the active deposit from radium through a vacuum. Nat. **79**, 340, 1909.

J. Nabl, Über die Störung der Wirkung eines radioaktiven Gases in einem geschlossenen Raume durch einen für die Wirkung undurchlässigen, hineinragenden zylindrischen Stab. Wien. Ber. **117**, 1127—1157, 1908.

H. Greinacher, Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern. (2. Mitteilung.) Phys. Zeitschr. **10**, 145—152, 1909.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

S. Curie, Über das Atomgewicht des Radiums. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 38 bis 50, 1909.

T. Royds, The grating spectrum of radium emanation. Phil. Mag. **17**, 202 bis 204, 1909.

T. Royds, The grating spectrum of the radium emanation. Phil. Mag. **17**, 656, 1909.

T. Royds, A comparison of the radium emanation spectra obtained by different observers. Proc. Roy. Soc. **82**, 22—25, 1908.

W. Makower, Die Flüchtigkeit von Radium *A* und Radium *C*. Le Rad. **6**, 50—52, 1909.

R. W. Boyle, The absorption of the radioactive emanations by charcoal. Phil. Mag. **17**, 374—389, 1909.

F. Soddy, Die Bildung von Helium aus Uranium. Phys. Zeitschr. **10**, 41 bis 42, 1909.

F. Soddy, The product and rays of uranium *X*. Nat. **79**, 366—367, 1909.

J. Danne, Sur un nouveau produit radioactif de la série de l'uranium. C. R. **148**, 337—339, 1909.

D. Strömholm u. **The Svedberg,** Untersuchungen über die Chemie der radioaktiven Grundstoffe. I. Zeitschr. f. anorg. Chem. **61**, 338—346, 1909.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Eine neue Methode zur Herstellung radioaktiver Zerfallsprodukte; Thorium *D*, ein kurzlebiges Produkt des Thoriums. Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 55—62, 1909.

G. C. Ashman, The specific radioactivity of thorium and its products. Sill. Journ. **27**, 65—72, 1909.

F. Soddy, Radio-thorium. Nat. **80**, 12, 1909.

S. Ruß, The diffusion of actinium and thorium emanations. Phil. Mag. **17**, 412—422, 1909.

G. Bruhat, Recherches sur le coefficient de diffusion de l'émanation d'actinium. C. R. **148**, 628—631, 1909.

O. Hahn, Über eine neue Erscheinung bei der Aktivierung mit Aktinium. Phys. Zeitschr. **10**, 81—88, 1909.

S. Ruß, The radioactive deposits from actinium. Nat. **80**, 8, 1909.

J. C. Mc Lennan, On the radioactive deposits from actinium. Nat. **79**, 487 bis 488, 1909.

A. von Antropoff, Bemerkung zum Referat von O. Hahn über meine Mitteilung: „Argon als Begleiter radioaktiver Zirkonminerale". Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 144—145, 1909.

N. Campbell, The radioactivity of rubidium. Proc. Cambr. Soc. **15**, 11—12, 1908.

W. N. Hartley, Du lithium dans les minéraux radioactifs. Ann. chim. phys. **16**, 127—135, 1909.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

C. E. Haselfoot, The charges on ions produced by radium. Proc. Roy. Soc. **82**, 18—22, 1908.

F. Soddy, The rays of uranium *X*. Nat. **80**, 37—38, 1909.

O. Mügge, Radioaktivität und pleochroitische Höfe. Zentralbl. f. Min. 1909, S. 65—71, 113—120, 142—148.

C. Doelter, Über die Stabilität der durch Radium erhaltenen Farben der Mineralien. Zentralbl. f. Min. 1909, S. 232—234.

O. Flaschner, The action of β-rays on photosensitive solutions. Journ. chem. soc. **95**, 327—331, 1909.

A. Debierne, Sur la décomposition de l'eau par les sels de radium. C. R. **148**, 703—705, 1909.

M. Kernbaum, Action chimique sur l'eau des rayons pénétrants de radium. C. R. **148**, 705—706, 1909.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

N. Campbell, The radioactivity of rubidium. Proc. Cambr. Soc. **15**, 11—12, 1908.

G. Costanzo, Über die Natrium-Emanation. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 7—10, 1909.

E. Henriot, Sur le rayonnement des sels de potassium. C. R. **148**, 910 bis 912, 1909.

G. A. Blanc, Sulla presenza di torio nelle rocce. Lincei Rend. **18**, 241 bis 246, 1909.

P. Edgerton, Radium in the earth. Nat. **79**, 341, 1909.

A. Wellik, Über das radioaktive Verhalten des Wassers von Graz und seiner Umgebung. Wien. Ber. **117**, 1191—1226, 1908.

K. Reichau, Die Radioaktivität der schlesischen Heilquellen. 63 S. Diss. Halle 1908.

A. Schweitzer, Sur la radioactivité des sources minérales de la Suisse (contenu d'emanation de l'eau). Arch. sc. phys. et nat. **27**, 256—274, 1909.

Ch. Moureu et **A. Lepape,** La radioactivité des sources thermales de Bagnères-de-Luchon. C. R. **148**, 834—837, 1909.

W. Knoche, Einige Bestimmungen der aktiven Emanation des Meerwassers auf dem Atlantischen Ozean. Phys. Zeitschr. **10**, 157—158, 1909.

W. Wilson, On the radioactive products present in the atmosphere. Phil. Mag. **17**, 321—325, 1909.

K. Bergwitz, Über einige durch Schnee hervorgerufene Ionisationserscheinungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 11—12, 1909.

Th. Wulf, Über die in der Atmosphäre vorhandene Strahlung von hoher Durchdringungsfähigkeit. Phys. Zeitschr. **10**, 152—157, 1909.

D. Pacini, Sulle radiazioni penetranti. Linc. Rend. **18**, 123—129, 1909.

A. Gockel, Sur la radioactivité de l'atmosphère. Arch. sc. phys. et nat. **27**, 248—255, 1908.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

6. Band. Jahr 1909. Heft 3.

Originalabhandlungen.

Über Ionium[1]).

Von **Bruno Keetman.**

Die Rutherfordsche Hypothese vom Zerfall der radioaktiven Atome führte zu der Vermutung, das Radium müsse aus dem Uran entstehen. Bereits vor mehreren Jahren wurden von F. Soddy[2]) sowie von Boltwood[3]) Versuche unternommen, die Entstehung des Radiums aus Uran nachzuweisen. Während die Resultate anfangs negativ waren, ist es Soddy[4]) in letzter Zeit gelungen, die Bildung minimaler Mengen von Radium in ganz reinen Uransalzen festzustellen. Jedenfalls haben diese Untersuchungen gezeigt, daß die Umwandlung ungeheuer viel langsamer erfolgt, als nach der Rutherfordschen Hypothese bei einem direkten Zerfall des Urans in Radium zu erwarten war. Man war daher genötigt, die Existenz eines langlebigen Zwischenproduktes anzunehmen.

Boltwood[5]) glaubte schon Ende 1906 gefunden zu haben, daß das Aktinium allmählich Radium erzeugt, und nahm daher an, daß diese Substanz der gesuchte Zwischenkörper sei. Rutherford[6]) jedoch konnte nachweisen, daß nicht das Aktinium selbst in Radium übergeht, sondern daß in dem benutzten Präparat eine bisher unbekannte Substanz vorhanden sei, die sich auf chemischem Wege vom Aktinium trennen ließ. Eine genauere Charakterisierung der Strahlung und der chemischen Eigenschaften des neuen Stoffes vermochte er indessen nicht zu geben.

1) Auszug aus der Inaug.-Dissert. d. Verf. Berlin 1909.
2) Phil. Mag. [6] **9**, 768; ebenda [6] Nr. 94, 632, 1908.
3) Amer. Journ. Sc. Silliman [4] **20**, 239.
4) Phys. Zeitschr. **10**, 396.
5) Amer. Journ. Sc. **22**, 537.
6) Phil. Mag. [6] **14**, 733.

Da erschien eine Abhandlung von Boltwood[1]), worin gezeigt wurde, daß die neue Substanz, die er „Ionium" nannte, α-Strahlen von weniger als 3 cm Reichweite aussendet, in ihrem chemischen Verhalten dem Thorium ähnlich ist und Radium mit konstanter Geschwindigkeit erzeugt. Boltwood erhielt seine Präparate aus Carnotit, und da dessen Thorium-Gehalt sehr gering war, mußte er ziemlich beträchtliche Mengen von Thorium-Salzen zusetzen, um mit den bekannten wenig charakteristischen Reaktionen das ioniumhaltige Thorium aus dem Mineral abzuscheiden. Er erhielt infolgedessen nur schwache Präparate, die mit viel Thorium gemischt waren, welches nicht entfernt werden konnte.

O. Hahn[2]) fand, daß käufliches Thorium-Nitrat Radium enthält, und zwar in um so größerer Menge, je älter es ist. Dies erklärt sich daraus, daß der als Ausgangsmaterial dienende Monazit Uran und infolgedessen auch Ionium enthält. Da dieses Element mit dem Thorium chemisch nahe verwandt ist, findet es sich in den aus Monazit gewonnenen Thoriumsalzen und läßt sich darin durch seinen Übergang in Radium nachweisen.

Vor dem Erscheinen dieser Abhandlungen begann ich auf Veranlassung von Herrn Professor Marckwald, das Verhältnis von Radium zu Aktinium in verschiedenen Uranmineralien zu bestimmen. Die großen Schwierigkeiten, die in der quantitativen Abscheidung geringer Mengen seltener Erden aus den Uran und Eisen enthaltenden Lösungen lagen, veranlaßten mich, neue Trennungsmethoden zu suchen, und so fand ich im September 1907, daß alle seltenen Erden aus stark sauren Lösungen durch Flußsäure quantitativ gefällt werden, auch wenn sie nur in ganz geringer Menge neben Uran und Eisen enthalten sind. Um mit Hilfe dieses empfindlichen Reagens die Erden aus Pechblende abzuscheiden, löste ich das Mineral in Salpetersäure, rauchte mit Schwefelsäure ab, nahm mit Wasser auf, filtrierte vom Radium Barium-Blei-Sulfat ab und kochte die Lösung mit einem Überschuß von Flußsäure. Dabei erhielt ich an Stelle des erwarteten schwach strahlenden Aktiniums einen bis dahin unbekannten, auffallend stark aktiven Körper, welcher sich von den Elementen der Cer- und Yttrium-Gruppe trennen ließ, nicht aber vom Thorium, und welcher keine Emanation abgab; dadurch unterschied er sich vom Aktinium. Der weiteren Untersuchung dieses Körpers kam die oben genannte Ab-

1) Amer. Journ. Sc. **24**, 370, Oktober 1907.
2) Berichte d. D. chem. Ges. **40**, 4415, 1908.

handlung Boltwoods zuvor, die im Oktober desselben Jahres erschien; es ließ sich leicht feststellen, daß meine Substanz mit dem Ionium identisch war [1]).

Das Ionium findet sich in allen Uran-Mineralien in einem konstanten Betrage, woraus folgt, daß dasselbe ein Zerfallsprodukt des Urans ist. Boltwood hat in einer Abhandlung: „On the radioactivity of uranium minerals“ [2]) das Verhältnis der Aktivitäten von Uran zu Ionium wie 1 : 0,34 gefunden.

Da es bei Verwendung von Flußsäure als Fällungsmittel nicht notwendig war, künstlich Thorium zur Lösung zuzusetzen, war die Möglichkeit gegeben, stark aktive Ionium-Präparate aus thoriumarmen Mineralien zu gewinnen, und daher veranlaßten Herr Professor Marckwald und ich die Firma E. de Haën, diesen Körper aus Rückständen zu gewinnen, die bei der Verarbeitung eines amerikanischen Uranerzes erhalten wurden. 500 kg des Rohmaterials lieferten ungefähr 30 kg Fluoride der seltenen Erden, des Calciums und Urans, die etwa $^1/_4$ Proz. Thorium enthielten. Die Versuche, dieses Thorium zu gewinnen, zeigten die große Unvollkommenheit der bekannten Reaktionen. Die gewöhnlichen Fällungsmittel, Oxalsäure in stark saurer Lösung oder Natriumthiosulfat, versagten, da sie auch nicht annähernd quantitativ waren. Wurde dagegen ein Aluminiumsalz zugefügt und dann mit Natriumthiosulfat gefällt, so gelang es, wenigstens den größten Teil des ioniumhaltigen Thoriums zu erhalten, da das ausfallende Aluminiumhydroxyd das Thorium mitriß. Aber auch bei wiederholter Anwendung dieses Verfahrens blieben 5 bis 10 Proz. in der Lösung. Endlich konnte auch diese Schwierigkeit überwunden werden, nämlich durch Anwendung von in Wasser aufgeschlämmtem Zinkhydroxyd, welches eine vollkommen quantitative Fällung des Ioniums und Thoriums bedingte und nur einen kleinen Teil der Ceriterden mitriß, der durch wiederholte Anwendung des Reagens entfernt werden konnte. — Die Fluoride waren nur durch Abrauchen mit Schwefelsäure aufzuschließen. Es war daher ein weiterer Vorteil, daß das Zinkhydroxyd sich auch in schwefelsaurer Lösung anwenden ließ, während für die Thiosulfat-Fällung eine Überführung in Chloride notwendig war.

Auf diese Weise wurden 140 Gramm Ionium-Thorium-Oxalat gewonnen, welches etwa 200 mal so aktiv war wie Uran-Metall, und dessen Ionium-Gehalt einer Gleichgewichtsmenge von 82 kg Uran oder

1) W. Marckwald u. B. Keetman, Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 49.
2) Amer. Journ. Sc. **25**, 269.

27 mg Radium entsprach. Durch Glühen konnte das Oxalat in Oxyd übergeführt werden, welches nahezu 400 mal aktiver war als metallisches Uran. Dieses Material diente zu Versuchen zur Trennung des Ioniums vom Thorium, sowie zur Bestimmung der Lebensdauer des Radiums.

Die Menge Aktinium, die in den Fluoriden enthalten war und bei der fraktionierten Kristallisation der Ceritoxalate aus Salzsäure in die löslichsten Anteile, zum Lanthan ging, war nur sehr gering; wahrscheinlich war es nicht in dem Rohmaterial vorhanden, sondern schon vorher durch chemische Reaktionen (Bariumsulfat-Fällung?) entfernt worden.

Schon während der Ausarbeitung des Verfahrens zur Gewinnung des Ioniums wurde die Beobachtung gemacht, daß diese Substanz bei den unvollkommenen Fällungsreaktionen sich stets ebenso verhält wie das Thorium, daß also das Verhältnis beider dabei ungeändert bleibt. Die spätere systematische Untersuchung bestätigte diese Resultate, so daß eine Anreicherung des neuen Elementes sehr schwierig zu sein scheint. — Es wurden folgende Trennungsversuche gemacht: Fraktionierte Fällung mit Oxalsäure aus saurer Lösung, mit Salzsäure aus Ammonoxalatlösung, mit Ammoniak aus phosphathaltiger Lösung, mit Kaliumdichromat, mit schwefligsaurem Natrium, mit Anilin, Umkristallisieren des Natriumdoppelkarbonats, des Oxalats aus konzentrierter Salzsäure, des Natrium- und Kaliumdoppelsulfats, des Azetylazetonats aus Benzin und fraktionierte Sublimation des Azetylazetonats im Vakuum. In keinem Falle gelang es, mit Sicherheit eine Anreicherung nachzuweisen.

Die α-Strahlen des Ioniums haben eine Reichweite von 2,8 cm in Luft, was auch von Boltwood[1]) gefunden wurde. Sie sind daher weniger durchdringend als die aller anderen radioaktiven Elemente. β-Strahlen sendet das Ionium selbst nicht aus; da es aber in chemischer Hinsicht dem Uran X sehr ähnlich und, soweit ich bisher feststellen konnte, nicht von ihm trennbar ist, geben frisch aus Uran-Mineralien hergestellte Ionium-Präparate eine kräftige β-Strahlung, die in je 22 Tagen zur Hälfte abnimmt. Man kann daher die oben für Ionium angegebenen Reaktionen auch benutzen, um Uran X aus Uransalzen zu gewinnen.

Bei der Herstellung starker Uran-X-Präparate aus größeren Mengen Uransalzen ist die Anwendung von Flußsäure lästig. Die oben bei der Gewinnung des Ioniums erwähnte Reaktion mit Zinkhydroxyd läßt sich nicht anwenden, da das Uran dadurch selbst niedergeschlagen wird.

---

1) Amer. Journ. Sc. 25, 365, Mai 1908.

Dagegen gelingt die Abscheidung auf folgende Weise: Die Lösung des Uransalzes wird stark angesäuert, mit wenig Natriumphosphat versetzt und vorsichtig mit verdünnter Natronlauge abgestumpft. Dann scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur ganz allmählich ein Teil des Urans als Phosphat ab, und dieser enthält alles Uran X. Diese kleine Uranmenge kann dann in Schwefelsäure gelöst und nach Zusatz von etwas Ceriumsalz mit Flußsäure gefällt werden. Zur Abscheidung konzentrierter Präparate von Uran X aus größeren Mengen Uransalzen erwies sich diese Methode sehr brauchbar.

Wie eingangs erwähnt, entdeckte Boltwood, daß Ionium in Radium übergeht. In einer späteren Abhandlung[1]) hat dieser Forscher eine größere Anzahl von Messungen an verschiedenen Präparaten veröffentlicht, wodurch er die Lebensdauer des Radiums zu etwa 2000 Jahren bestimmte. O. Hahn gelang es, die Anwesenheit der Radium erzeugenden Substanz in gewöhnlichen Thoriumsalzen nachzuweisen und dadurch konnte er zu einer rohen Schätzung der Halbierungskonstante des Radiums gelangen[2]). Es war nun von Interesse, diese Bestimmungen zu wiederholen. Dazu diente eine Lösung, welche Ionium-Thorium-Chlorid enthielt, und deren Radiumgehalt von Zeit zu Zeit in der Weise bestimmt wurde, daß die vorhandene Emanation durch Kochen ausgetrieben und in einem geeichten Elektroskop gemessen wurde. Herr Privatdozent Dr. O. Hahn hatte die Liebenswürdigkeit, diese Messungen auszuführen, wofür ich ihm zu großem Dank verpflichtet bin. — Um nun den Ioniumgehalt der Lösung zu bestimmen, wurde $^1/_{2500}$ derselben auf einem Aluminiumblech verdampft und die Aktivität gemessen. Es ergab sich ein Sättigungsstrom von $3{,}42 \cdot 10^{-12}$ Amp., für die ganze Menge also $8{,}55 \cdot 10^{-9}$ Amp. Für 1 g Uran fanden H. N. Mc Coy und G. C. Ashman[3]) $2{,}31 \cdot 10^{-10}$ Amp., was ich durch eigene Versuche bestätigen konnte.

Nach den Arbeiten von Boltwood über die relative Aktivität der einzelnen Produkte in den Uran-Mineralien beträgt die Aktivität der Gleichgewichtsmengen Uran: Ionium $= 1 : 0{,}34$, also mußte das mit dem vorhandenen Ionium im Gleichgewicht stehende Uran einen Sättigungsstrom von $\frac{1 \cdot 8{,}55 \cdot 10^{-9}}{0{,}34} = 2{,}55 \cdot 10^{-8}$ Amp. geben. Da 1 g Uran $2{,}31 \cdot 10^{-10}$ Amp. gibt, war die Gleichgewichtsmenge $\frac{2{,}52 \cdot 10^{-8}}{2{,}31 \cdot 10^{-10}} = 109$ g

1) Amer. Journ. Sc. **25**, 493.

2) Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 4415.

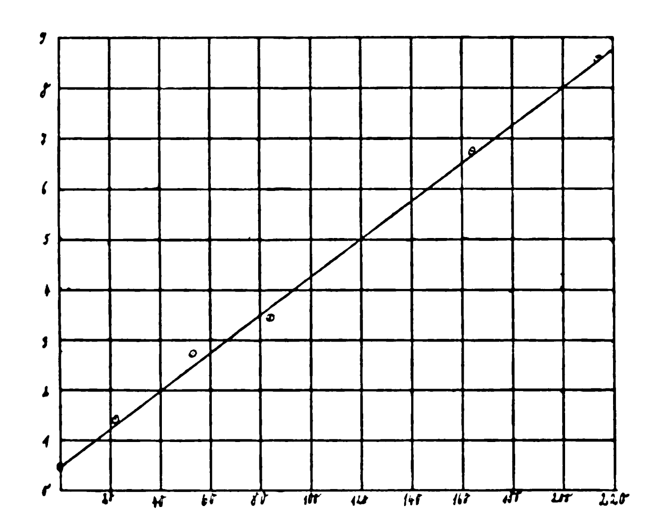
3) Amer. Journ. Sc. **26**, 521.

Uran. 2,94 kg Uran stehen mit 1 mg Radium im Gleichgewicht[1]), daher entsprach das angewandte Ionium: $\frac{0,109}{2,94} = 3,71 \cdot 10^{-2}$ mg Radium.

Die von Herrn Dr. **Hahn** gemessenen Radiummengen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Datum	Tage	Menge Radium
22. V. 08.	0	$0,48 \cdot 10^{-6}$ mg
13. VI. 08.	22	$1,42 \cdot 10^{-6}$ „
14. VII. 08.	53	$2,72 \cdot 10^{-6}$ „
14. VIII. 08.	84	$3,45 \cdot 10^{-6}$ „
2. XI. 08.	164	$6,75 \cdot 10^{-6}$ „
22. XII. 08.	214	$8,60 \cdot 10^{-6}$ „

Die folgende Kurve läßt den Anstieg ebenfalls erkennen.



Bezeichnet Ra_t die in der Zeit t gebildete Menge Radium, Ra_∞ die (nach unendlicher Zeit gebildete) Gleichgewichtsmenge, so berechnet sich die Radioaktivitätskonstante des Radiums aus dem ersten und letzten Werte der Tabelle folgendermaßen:

$$\frac{Ra_t}{Ra_\infty} = \frac{(8,60-0,48) \cdot 10^{-6}}{3,71 \cdot 10^{-2}} = 1 - e^{-\lambda t}.$$

1) B. B. Boltwood, Amer. Journ. Sc. **25**, 365.

Daraus ergibt sich der pro Jahr zerfallende Bruchteil des Radiums $\lambda = 3{,}83 \cdot 10^{-4}$ und die Halbierungskonstante des Radiums

$$T = \frac{\log 2}{\lambda \cdot \log e} = 1800 \text{ Jahre.}$$

Der kürzlich von Rutherford und Geiger berechnete Wert[1]) beträgt 1760 Jahre.

In der Sammlung des Physikalisch-Chemischen Instituts, in dem diese Arbeit ausgeführt wurde, befanden sich mehrere alte Uranpräparate, die ehemals von Rammelsberg dargestellt waren. Ich versuchte nun, in einem derselben die Anwesenheit von Ionium nachzuweisen, um wenigstens einen ungefähren Anhaltspunkt über die Lebensdauer dieser Substanz zu bekommen.

Das Präparat — 32 g Uranyl-Ammonium-Karbonat — wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst, einige Milligramm Cernitrat zugefügt und in einer Platinschale kochend mit Flußsäure gefällt. Die Aktivität des abgeschiedenen Cerfluorids wurde gemessen. Infolge des Gehaltes an Uran X besaß es eine beträchtliche β-Strahlung, es war indessen bei fortdauernder Messung zu bemerken, daß auch eine geringe α-Strahlung vorhanden war. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Datum	Zeit in Tagen	Proz. der Aktivität (gemessen)	Proz. der Aktivität für $U \cdot X$ berechnet	Differenzen zwischen berechn. und gemess. Aktivität
30. I. 08	0	100,0	100,0	0,0
15. II.	16	65,3	60,4	4,9
21. II.	22	56,0	50,0	6,0
2. III.	32	41,5	36,5	5,0
5. III.	35	39,8	33,1	6,7
28. IV.	89	13,2	7,6	5,6
5. VIII.	188	5,5	0,55	5,0
6. XI.	281	4,7	0,04	4,7

Aus der 5. Kolonne ersieht man, daß neben der regelmäßig abklingenden Strahlung des Uran X eine (innerhalb der Beobachtungsfehler) konstante Aktivität vorhanden war. Um zu zeigen, daß diese Strahlung tatsächlich von Ionium herrührte, wurde das Präparat am Schluß der Messungen mit einem Aluminiumblatt von ungefähr 0,004 mm Dicke bedeckt und wiederum gemessen. Der Strom wurde dadurch auf 34 Proz. des ursprünglichen Wertes geschwächt. Die Absorptionsfähigkeit desselben Aluminiumblattes wurde darauf an einem Ionium-

1) Phys. Zeitschr. **10**, 46, 1909.

präparat geprüft, und es zeigte sich ebenfalls eine Schwächung auf 34 Proz. Es war also außer Zweifel, daß Ionium vorlag.

Da das Alter des Präparates nicht sicher festgestellt werden konnte, läßt sich aus diesem Versuch nur schließen, daß die Halbierungskonstante des Ioniums mindestens mehrere tausend Jahre beträgt. Dieses Ergebnis stimmt überein mit dem der Versuche von F. Soddy über die Bildung von Radium aus Uran, welche eingangs erwähnt sind.

Gegenwärtig sind Versuche mit drei weiteren, schön kristallisierten Uransalzen von annähernd bekanntem Alter im Gange. Da die Trennung des Ioniums vom Uran so leicht gelingt, kann wohl angenommen werden, daß diese Salze ursprünglich frei von Ionium waren. In diesem Falle muß sich in allen untersuchten Präparaten die gleiche Menge Ionium auf dieselbe Menge Uran vorfinden.

Eine Prüfung der Frage, ob sich die Bildung des Ioniums innerhalb weniger Monate in größeren Mengen reiner Uransalze feststellen läßt, ist ebenfalls in Angriff genommen.

Über die Herkunft des Aktiniums herrscht große Unklarheit. Boltwood hat es zwar wahrscheinlich gemacht, daß dasselbe in Uranmineralien in konstantem Betrage vorhanden [1]) und daher ein Zerfallsprodukt des Urans ist, aber wo es sich vom Stammbaum des Radiums abzweigt, ist ganz unbekannt.

Mit dem mir zur Verfügung stehenden Ioniummaterial konnte ich die Frage entscheiden, ob das Aktinium ein direktes Umwandlungsprodukt des Ioniums ist. 50 g Oxalat, welche einer Gleichgewichtsmenge von ungefähr 30 kg Uran entsprachen, wurden nach mehrmonatlichem Aufbewahren in siedendem Ammoniumoxalat gelöst, verdünnt und nach einigen Tagen filtriert. Das Ungelöste mußte die Yttererden und das Aktinium enthalten. Es wurde nach dem Zersetzen durch konzentrierte Schwefelsäure mit Wasser aufgenommen, abgestumpft und Ionium und Thorium durch Zinkhydroxyd gefällt. Die Yttererden wurden aus dem Filtrate mit Flußsäure abgeschieden. Sie hatten eine ziemlich starke Aktivität, die der Hauptsache nach von Thorium X herrührte. Nachdem dieses zum weitaus größten Teile abgeklungen war, blieb noch eine konstante Aktivität übrig. Ein Absorptionsversuch zeigte, daß Ionium nicht in merklicher Menge vorhanden war, denn ein Aluminiumblatt schwächte die Strahlung auf 50 Proz. (Ionium auf 35 Proz.). Die Substanz wurde darauf kurze Zeit geglüht, wodurch die Aktivität stark vermindert wurde und innerhalb einiger Stunden

1) Amer. Journ. Sc. 25, 269.

noch weiter sank. Es war also Radium vorhanden, und die nähere Berechnung ergab, daß dieses und der Rest des Thor X die ganze Aktivität bedingte. Da, wie angegeben, eine sehr große Menge Ionium angewendet worden war, kann also mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß das Aktinium kein direktes Zerfallsprodukt des Ioniums ist, es müßte denn eine Lebensdauer von wenigstens einigen hunderttausend Jahren besitzen.

Das Uranatom geht nach Verlust von zwei α-Teilchen [1]) in Uran X über. Dieses wandelt sich wahrscheinlich direkt unter Aussendung eines Elektrons in Ionium um, und dieses geht in Radium über. Nach den neuesten Bestimmungen Rutherfords [2]) ist das Atomgewicht des α-Teilchens etwa 3,9; dann berechnen sich die Atomgewichte der drei genannten Elemente folgendermaßen:

$$U - 2\alpha \longrightarrow UX;$$
$$238{,}5 - 2 \cdot 3{,}9 = 230{,}7$$
$$UX - \beta \longrightarrow Jo;$$
$$230{,}7 - 0{,}0 = 230{,}7$$
$$Jo - \alpha \longrightarrow Ra.$$
$$230{,}7 - 3{,}9 = 226{,}8 \text{ (gefunden 226,4).}$$

Der hieraus berechnete Wert für die Atomgewichte von Uran X und Ionium (230,7) liegt nahe bei dem des Thoriums (232,5), und es ist wahrscheinlich, daß ihnen der gleiche Platz im periodischen System zukommt, wodurch die große Ähnlichkeit der drei Elemente erklärlich erscheint. Analoge Verhältnisse finden sich bei Neodym (143,6) und Praseodym (140,5), die ja auch zur Gruppe der seltenen Erden gehören und sehr schwer zu trennen sind.

Die Joachimsthaler Uran-Rückstände enthalten nach meinen Untersuchungen nur ungefähr 20 Proz. der Gleichgewichtsmenge an Ionium. Boltwood hat noch viel weniger darin gefunden [3]), doch waren seine Abscheidungsmethoden (Oxalsäure und Thiosulfat) sicherlich nicht quantitativ. Die Hauptmenge des Ioniums geht demnach wohl in die Uranlaugen und wird vielleicht in den Rückständen der Uranfabrikation zu suchen sein.

Die Firma E. de Haën, Seelze bei Hannover, bringt das nach meiner Vorschrift gewonnene Ionium-Thorium-Oxalat gegenwärtig in den Handel. Wegen seiner starken und sehr konstanten Aktivität

1) Ebenda.
2) Phys. Zeitschr. **10**, 46, 1909.
3) Amer. Journ. Sc. **25**, 365.

eignet es sich zu vergleichenden Messungen, um z. B. Elektrometer und Nebenapparate auf Konstanz zu prüfen und Kapazitäten zu bestimmen. Ferner ist dasselbe ein vorzüglicher Ionisator für Bronsonwiderstände, zu denen man bisher meistens das relativ rasch abklingende Polonium verwendete. Die Benutzung von Radium hat den Nachteil, daß der Apparat wegen der Emanation ganz geschlossen sein muß und der Widerstand daher nur schwierig geändert werden kann. Bei Anwendung von Ionium dagegen läßt sich der Widerstand durch einfaches Verdünnen der Luft auf einen passenden Wert erhöhen, ohne daß dadurch die Kapazität geändert wird. Am besten führt man das Ionium in die Azetylazetonverbindung über, löst diese in Chloroform und läßt die Lösung auf beiden Kondensatorplatten verdunsten; dabei verwende man nicht mehr als 0,1 g auf 100 qcm Oberfläche, da sonst zuviel Strahlung absorbiert wird.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität zu Berlin.

(Eingegangen 27. Juli 1909.)

Berichte.

Über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen.

Von **H. Ley.**

XI. Chromoisomerie bei indifferenten Verbindungen. — XII. Farbverhältnisse bei Organometallen, insbesondere bei inneren Komplexsalzen.

Auf den folgenden Seiten soll der Versuch gemacht werden, die bisher erkannten Beziehungen zwischen der Konstitution chemischer Verbindungen und ihrer Farbe darzulegen. Bei der größeren Mannigfaltigkeit, die die organischen Verbindungen aufweisen, ist es begreiflich, daß hier auf Grund eines größeren Beobachtungsmaterials und infolge der höher entwickelten Systematik die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbigkeit relativ am besten erkannt sind. Es sollen deshalb vorwiegend die rein organischen Verbindungen berücksichtigt werden; daneben werden aber auch die wichtigsten organischen Metallverbindungen, speziell innere Komplexsalze, soweit hier die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Farbe erkannt sind, zu untersuchen sein[1]).

I. Allgemeines über Absorption.

a) Absorption im sichtbaren Spektrum.

Die Farbe eines Stoffes kommt bekanntlich dadurch zustande, daß Lichtstrahlen bestimmter Wellenlänge von dem farbigen Stoff absorbiert werden. Zur genauen Untersuchung der genannten Eigenschaft betrachten wir den farbigen Stoff für sich oder in indifferenten Lösungsmitteln gelöst im durchfallenden Lichte. Unter diesen Umständen ist die Farbigkeit des Stoffes in erster Linie durch das ihm eigene Absorptionsspektrum bestimmt, das erhalten wird, indem man homogenes weißes Licht durch den festen oder gelösten Stoff hindurchfallen läßt und das hindurchgegangene Licht spektralanalytisch untersucht. Je nach der Art der Absorption kann man etwa 4 Gruppen von Absorptionsspektren unterscheiden:

1. Einseitige Absorptionsspektra, bei denen nur die eine Hälfte, z. B. die blaue absorbiert wird (Pikrinsäure, Eisenchlorid).

2. Zweiseitige Absorptionsspektra, bei denen nur Strahlen von mittlerer Wellenlänge, grüne oder grünblaue, durchgelassen werden (Lösungen von Kupferchlorid [konz.] oder Nickelchlorür).

3. Bandenspektra, bei denen innerhalb des sichtbaren Spektrums mehr oder weniger dunkle Banden auftreten (Kobaltchlorür).

---

1) Wobei in erster Linie die neueren Arbeiten, für die auch die Literatur angegeben wurde, berücksichtigt werden sollen; in manchen Fällen, so besonders in der Einleitung, mußte auch auf die ältere Literatur zurückgegriffen werden.

4. Linienspektra, bei denen einzelne dunkle Absorptionslinien sichtbar sind (Joddampf, Lösungen von Didymsalzen).

In fast allen Fällen ist das Absorptionsspektrum nicht allein von der stofflichen Natur der gelösten Verbindung, sondern auch von äußeren Bedingungen abhängig; als solche sollen die Dicke der durchstrahlten Schicht, die Konzentration des gelösten Stoffes, die Natur des Lösungsmittels und die Temperatur genannt werden.

Wie später ausführlich gezeigt werden soll, besitzen viele, besonders aromatische Verbindungen, Absorptionsbanden im ultravioletten Teile des Spektrums; durch Einführung bestimmter Atomgruppen erfolgt häufig eine Verschiebung dieser Banden in das Gebiet des sicht-

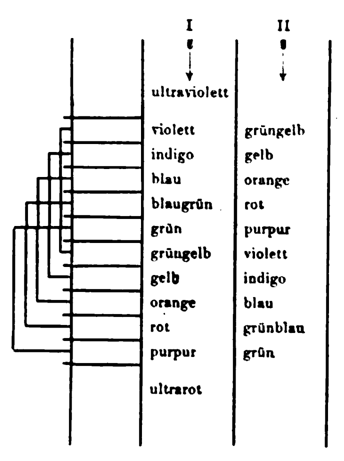


Fig. 1.

baren Spektrums, also zunächst ins Violett, wodurch der Stoff in der Komplementärfarbe, d. h. grüngelb, erscheint. Bekanntlich wird die physiologische Empfindung des Weiß durch Mischung je zweier komplementärer Farben des Spektrums, z. B. von Violett und Grüngelb, Indigo und Gelb usw., hervorgebracht, wie das in dieser Skizze (Fig. 1) veranschaulicht werden soll. Ist man nun imstande, durch sukzessive Einführung gewisser Gruppen in das Molekül des ursprünglich „farblosen Stoffes" das Absorptionsband aus dem ultravioletten gegen das rote Ende des Spektrums zu verschieben (— I), so ändert sich die Farbe des Stoffes allmählich von grüngelb über blau bis grün, wie die beifolgende Skizze ergibt (— II). Grüngelb erscheint somit als primitivste Farbe. Wir wollen mit Schütze den Übergang von Grüngelb nach

Grün als Farbvertiefung, den entgegengesetzten als Farberhöhung bezeichnen. Gruppen, welche farbvertiefend wirken, sollen bathochrome, solche, die Farberhöhung verursachen, hypsochrome genannt werden. Schließlich sei noch erwähnt, daß die geschilderte Reihenfolge in der Farbänderung dadurch häufig gestört wird, daß mehrere Absorptionsbanden aus dem Ultraviolett heraustreten, und zwar die zweite Bande früher erscheint, ehe die erste über das sichtbare Rot hinweggeschritten ist.

b) Absorption im unsichtbaren Teil des Spektrums.

Früher beschränkten sich die Untersuchungen des Absorptionsspektrums lediglich auf den dem Auge sichtbaren Teil des Spektrums, d. h. auf Wellenlängen, die etwa zwischen 820 und 375 $\mu\mu$ liegen.

Neuere Untersuchungen, die man neben A. Miller (1862), besonders W. N. Hartley (1879) verdankt, haben den Beweis geliefert, daß viele Stoffe im Ultraviolett teils kontinuierliche, teils selektive Absorption zeigen und somit im weiteren Sinne auch als „farbig" zu bezeichnen sind und von Wesen, die mit anderen Augen ausgestattet wären, auch als farbig empfunden werden müßten.

Hinsichtlich der Absorption im Ultraviolett teilt Hartley die Stoffe in drei Klassen ein:

1. Stoffe, die am ultravioletten Ende absorbieren, aber durch Verdünnung mit indifferenten Lösungsmitteln leicht durchlässiger gemacht werden können. (Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, Paraffine, Olefine, Azetylenkohlenwasserstoffe); Substitution eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch (OH), (CO_2H), (OCH_3), (NH_2) ändert nicht den Charakter des Spektrums, sondern nur das Absorptionsvermögen.

2. Stoffe, die ähnlich wie unter 1. angegeben, aber stärker absorbieren, so daß Verdünnung geringeren Einfluß hat; hierhin gehören Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette (Furfuran, Thiophen, Piperidin, hydrierte Benzole usw.).

3. Stoffe, die bei großem Absorptionsvermögen deutliche Absorptionsstreifen hervorrufen (Benzol, Naphthalin, Pyridin, Chinolin, Pyrazin usw.).

Wasser sowie die niederen Alkohole sind äußert durchlässig für kurzwellige Strahlen, so daß diese als Lösungsmittel für andere im Ultraviolett absorbierende Stoffe benutzt werden können. Absorptionsmessungen im Ultraviolett sind für die theoretische Behandlung des Absorptionsproblems von fundamentaler Bedeutung, wie besonders die eingehenden Untersuchungen bei Benzolderivaten gezeigt haben.

Andererseits absorbieren die meisten Stoffe auch im Gebiete der langen Wellen, d. h. im Ultrarot. Diese Absorptionserscheinungen sowie die Absorption elektrischer Wellen sollen in diesem Berichte nicht behandelt werden[1]).

c) Methodisches.

Um die Absorptionsverhältnisse eines gelösten Stoffes innerhalb eines großen Konzentrationsgebietes sofort übersehen zu können, bedient man sich nach Hartley sowie besonders nach Baly und Desch[2]) folgender graphischen Darstellung der Versuchsergebnisse (s. Fig. 2).

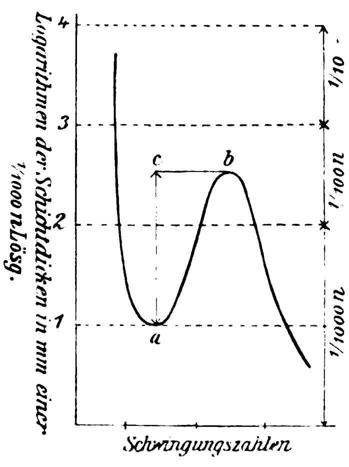


Fig. 2.

Als Ordinaten werden die Logarithmen der Schichtdicken in Millimeter (bezogen auf die verdünnteste Lösung), als Abszissen die den Grenzen der Absorption entsprechenden Schwingungszahlen (rezipr. A.-E.) aufgezeichnet. In der beifolgenden Skizze ist die Absorptionskurve (Schwingungskurve) eines selektiv absorbierenden Stoffes dargestellt, der dem Beerschen Gesetz gehorcht; der Boden des Bandes (*a*) wird bei ca. 10 mm einer $^1/_{1000}$ norm. Lösung sichtbar, die Spitze (*b*) erscheint bei ca. 40 mm einer $^1/_{100}$ norm. Lösung, während die $^1/_{10}$ norm. Lösung nur kontinuierliche Absorption aufweist. Die „Tiefe" des Bandes (*a c*) wird von englischen Forschern vielfach „persistence" genannt.

1) Betr. der Absorption im Ultrarot siehe die eingehende Monographie von W. Coblentz, Jahrb. d. Rad. u. El. **4**, 7, 1907.

2) Journ. Chem. Soc. **85**, 1029, 1905.

Die Ultraviolett-Spektroskopie ist besonders durch Hartleys Bemühungen ausgebildet [1]). Als Lichtquelle verwendet dieser den elektrischen Funken zwischen Elektroden geeigneter Metalle (*Fe*, *Cd*, *Al*, Legierungen von *Cd*—*Pb*, *Cd*—*Sn* usw.); das aus zahlreichen Linien bestehende Spektrum soll das kontinuierliche Spektrum im Ultraviolett [2]) ersetzen. Baly und Desch [3]) benutzen neuerdings als Lichtquelle den Lichtbogen zwischen Eisenpolen, der in gewissen Spektralregionen eine sehr große Zahl von Linien von ziemlicher Gleichmäßigkeit liefert. (Das Vorherrschen einzelner starker Linien im Spektrum bringt bekanntlich in die Hartleysche Methode häufig große Unsicherheit, indem dadurch Bänder vorgetäuscht werden.) Ferner beschrieben Baly und Desch eine äußerst handliche Form einer Absorptionszelle, die aus zwei ineinander verschiebbaren, mit Quarzplatten verschließbaren Röhren besteht, von denen das weitere äußere Rohr noch ein Reservoir zur Aufnahme der Flüssigkeit besitzt. Die beiden Rohre werden durch ein Stück Gummischlauch zusammen gehalten und ermöglichen es, mit Hilfe einer am äußeren Rohr angebrachten Skala die Schichtdicke in kürzester Zeit zu variieren.

Extinktionskoeffizient. Die Schwingungskurven geben nur eine annähernde Orientierung über die Durchlässigkeit bzw. den reziproken Wert, die Stärke der Absorption (= Farbintensität) in den einzelnen Spektralgebieten. Letztere Größe, die zu einer erschöpfenden Definition des Begriffs der Farbigkeit notwendig ist, wird exakt bestimmt durch Messung des Extinktionskoeffizienten E, worunter man den reziproken Wert der Schichtdicke versteht, die nötig ist, um das durchfallende Licht auf ein Zehntel der Intensität des auffallenden Lichts abzuschwächen [4]). Je größer somit E ist, desto größer ist die Farbintensität. Beschränken wir uns auf Lösungen der absorbierenden Stoffe, so ist bekannt, daß allgemein die Stärke der Absorption mit der Konzentration C (gr-Mole pro Liter) wächst. Für viele Stoffe ist das sogenannte Beersche Gesetz gültig, nach dem:

$$\frac{E}{C} = \text{const},$$

1) Näheres siehe Kayser, Spektroskopie.

2) Über Versuche, ein kontinuierliches Spektrum im Ultraviolett zu erzeugen, siehe u. a. bei Grebe, Ztschr. f. wiss. Photogr. **8**, 376.

3) Journ. Chem. Soc. **85**, 1031, 1905.

4) Über die verschiedenen Definitionen vgl. Martens und Grünbaum, Drudes Ann. **12**, 985, wo die Methodik der Bestimmung von E mit Hilfe des Spektralphotometers genauer behandelt wird.

d. h. für verschiedene Konzentrationen der molekulare Extinktionskoeffizient[1]) konstant ist. Nichtkonstanz dieses Wertes läßt in der Regel auf eine mit variabler Konzentration vor sich gehende Veränderung des gelösten Stoffes schließen[2]).

II. Chromophortheorie.

Schon frühe hatte man erkannt, daß zwischen Absorptionsspektrum und chemischer Konstitution gewisse Beziehungen bestehen. Die ersten Versuche nach dieser Richtung rühren von Graebe und Liebermann her und erreichten in der von Witt aufgestellten Chromophortheorie einen vorläufigen Abschluß. Diese Theorie macht bekanntlich für die Absorption eines farbigen Stoffes gewisse Atomgruppen verantwortlich, die Chromophore genannt werden und deren Einführung in farblose Moleküle Absorption im sichtbaren Spektrum erzeugt. Wenn von weniger wichtigen abgesehen wird, so sind folgende Atomgruppierungen als Chromophore erkannt[3]):

1. Äthylengruppen $>C=C<$ (in bestimmter Zahl und Lagerung).
2. Carbonylgruppen $=CO$.
3. Stickstoffkohlenstoffgruppierungen
$$>C=NH \text{ bzw. } -CH=N-.$$
4. Azogruppen $-N=N-$.
5. An Kohlenstoff gebundene Nitrosogruppen $\gt\!\!-C-NO$.
6. Nitrogruppen $-NO_2$.
7. Schwefelhaltige Gruppen wie $>C=S$, $-C-S_2-C-$ usw.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß die mehrmalige Einführung chromophorer Gruppen im allgemeinen den Effekt verstärken, d. h. die Farbe vertiefen und daß auch die gegenseitige Lage der Chromophore einen Einfluß ausüben wird. Ferner werden wir a priori annehmen dürfen, daß die Nähe der Chromophore bzw. ihre dichte Gruppierung die Farbigkeit günstig beeinflussen wird; schließlich wird sich aus dem Folgenden ergeben, daß eine Kombination verschiedener Chromophore in demselben Moleküle zu neuen, z. B. chinoiden Gruppen häufig kräftig farberregend wirkt.

Die folgende Zusammenstellung soll zunächst eine orientierende

---

1) Ostwald-Luther, Handbuch, 2. Aufl., S. 252.

2) Siehe z. B. Baur, Spektroskopie.

3) Im wesentlichen folgen wir hier der ausführlichen Zusammenstellung von H. Kauffmann, „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution"; Ahrens, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. IX.

Übersicht über die wichtigsten Verbindungen mit Chromophoren, die Chromogene, bringen, ohne daß die Farbigkeit spektralanalytisch genauer definiert wird.

1. Die Äthylengruppe: $>C{=}C<$.

Beispiele einfacher farbiger Äthylenderivate etwa von dem Typus $R_2C:CR_2$ sind nicht bekannt. Farbe tritt erst auf, wenn mehrere Äthylenbindungen in zyklischer Anordnung vorhanden sind. Das prägnanteste Beispiel ist das von Thiele entdeckte Fulven (I) sowie die substituierten Fulvene, z. B. Diphenylfulven (II)

$$\begin{array}{l} CH{=}CH\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad C{=}CH_2 \\ CH{=}CH\diagup \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH{=}CH\diagdown \\ | \qquad\qquad\quad C{=}C(C_6H_5)_2. \\ CH{=}CH\diagup \end{array}$$

I II

Das orangegelbe Fulven ist isomer mit dem farblosen Benzol (III)

$$\begin{array}{l} CH{=}CH{-}CH \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ CH{=}CH{-}CH \end{array}$$

III

eine Tatsache, die plausibel erscheint, da, die Gültigkeit der Kekuléschen Formel des Benzols vorausgesetzt, in diesem die Äthylenbindungen weniger dicht gelagert sind als im Fulven, wie die Betrachtung der Schemata I und III sofort ergibt; auch könnte die weniger symmetrische Anordnung der Doppelbindungen im Fulven in gewissem Grade mitbestimmend für dessen Farbigkeit sein. Dennoch ist Benzol, wie schon erwähnt, im weiteren Sinne farbig zu nennen, da dieser Stoff im Ultraviolett stark absorbiert.

Die Gegenwart der drei Äthylenbindungen im Benzol bedingt es, daß die Einführung dieses Ringsystems in farblose Verbindungen häufig das Auftreten von Absorption im Violett und Blau hervorruft, wie u. a. die Beobachtungen von Stobbe[1]) an den Fulgensäuren sowie deren Anhydriden beweisen. Die noch nicht isolierte Stammsubstanz (I), Butadiendikarbonsäure, ist nach Analogien farblos, da auch

$$\begin{array}{l} H_2C{=}C{-}COOH \\ \qquad\quad | \\ H_2C{=}C{-}COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} (CH_3)_2C{=}C{-}COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2C{=}C{-}COOH \end{array}$$

I II

$$\begin{array}{l} (C_6H_5)_2C{=}C{-}COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ (C_6H_5)HC{=}C{-}COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C{=}C{-}COOH \\ \qquad\qquad\quad | \\ (C_6H_5)_2C{=}C{-}COOH \end{array}$$

III IV

1) Siehe besonders Lieb. Ann. **349**, 333.

die tetramethylierte Säure farblos ist, während Triphenylfulgensäure (III) gelb und Tetraphenylfulgensäure (IV) orange ist. Eine noch stärkere Farbvertiefung erleiden die Anhydride der Fulgensäuren, die Fulgide, durch sukzessive Einführung von Phenylresten.

Auch andere äthylengruppenhaltige Ringsysteme vermögen in gewissen Kombinationen Farbe hervorzurufen. Hierzu gehört u. a. die Furylgruppe: C_4H_3O—

$$\begin{matrix} -C{=}CH \\ \mid \quad >O \\ C{=}CH \end{matrix} \quad \text{bzw.} \quad \begin{matrix} CH{=}C- \\ \mid \quad >O \\ CH{=}CH \end{matrix},$$

die der Phenylgruppe an chromophorer Wirkung noch überlegen ist, wie die Beobachtungen Stobbes[1]) an den Fulgiden dartun.

$$\begin{matrix} (CH_3)_2C:C\cdot CO \\ \mid \quad >O \\ C_4H_3O)CH:C\cdot CO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} (CH_3)_2C:C\cdot CO \\ \mid \quad >O \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO \end{matrix}$$

α-, Furyl-δ, δ-dimethylfulgid hellorange — Phenyl-dimethylfulgid hellgelb

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2C:C\cdot CO \\ \mid \quad >O \\ (C_4H_3O)CH:C\cdot CO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} (C_6H_5)_2C:C\cdot CO \\ \mid \quad >O \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO \end{matrix}$$

α-, Furyl-δ, δ-diphenylfulgid bichromatrot — Triphenylfulgid orangerot

$$\begin{matrix} (C_4H_3O)CH:C\cdot CO \\ \mid \quad >O \\ (C_4H_3O)CH:C\cdot CO \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO \\ \mid \quad >O \\ C_6H_5\cdot CH:C\cdot CO \end{matrix}$$

α-, δ-Difurylfulgid rotbraun — α, δ-Diphenylfulgid zitronengelb.

Auch das mehrmalige Vorkommen der Phenyl- (bzw. Naphtyl-) Gruppe zugleich mit der Äthylengruppe ruft Farbigkeit hervor, falls letztere gewissermaßen zyklisch in das Molekül eingebaut ist, wie die Existenz der interessanten farbigen Kohlenwasserstoffe beweist:

$C{=}CHCH_3$ Biphenylpropylen[2]), gelb.

$C{=}C$ Bibisphenylenäthen[3]), rot

1) Berl. Ber. 38, 4075, 1905.

2) Daufresne, Bull. soc. chim. (4) 1, 1233.

3) Graebe, Berl. Ber. 25, 3146.

$\begin{matrix}C_{10}H_6 \\ | \\ C_6H_4\end{matrix}\!\!>C{=}C<\!\!\begin{matrix}C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4\end{matrix}$ Dinaphtylendiphenylenäthen [1]), violettrot.

Schließlich ist zu erwähnen, daß auch die Anwesenheit mehrerer Äthylengruppen mit zwei Phenylgruppen gelbe Kohlenwasserstoffe entstehen läßt; als Beispiel sei Diphenylhexatriën [2]) genannt:

$$C_6H_5 \cdot CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH \cdot C_6H_5 : \text{ gelb.}$$

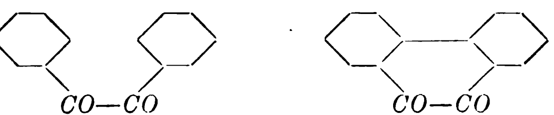
2. Die Carbonylgruppe $=C=O$

besitzt deutlich chromophoren Charakter; zwar sind die einfachsten Aldehyde und Ketone $R \cdot CO \cdot H$ und $R \cdot CO \cdot R$ farblos, jedoch schon die aliphatischen α-Diketone und mehr noch die Triketone lebhaft farbig, z. B.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 : \text{ gelb,}$$
$$CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3 : \text{ orange,}$$
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 : \text{ gelb.}$$

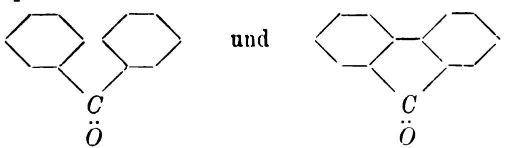
Die nochmalige Einführung einer Karbonylgruppe hat eine weitere Farbvertiefung im Gefolge: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot COC_6H_5$ ist wasserfrei rot und bildet ein gelbes Hydrat.

Als weitere Beispiele seien genannt:



Benzil, gelb, Phenanthrenchinon, orange,

Sie beweisen, daß die gleichzeitige Ausbildung eines isozyklischen Ringes (z. B. des mittleren Sechsringes im Phenanthrenchinon) die chromophoren Wirkungen der $-CO-CO$-Gruppe wesentlich verstärkt, worauf von **Kauffmann** und neuerdings von **Stobbe** aufmerksam gemacht wurde. Als weitere Belege für diese schon aus früher genannten Beispielen einleuchtende Tatsache seien



Benzophenon, farblos, Fluorenon, orange,

genannt.

---

1) **Graebe**, Ann. **335**, 134.

2) Journ. Chem. Soc. **93**, 372.

Der Karbonylgruppe verwandt ist die

3. Gruppe $C{=}N-$

die im Benzylidenanilin $C_6H_5CH:NC_6H_5$,
Benzophenonphenylimin: $(C_6H_5)_2C:NC_6H_5$,
Diazetyldianil: $CH_3C(:NC_6H_5)C(:NC_6H_5)CH_3$ u. a.
die gelbe Farbe dieser Verbindungen bedingt.

Wird in der Gruppe $-CR{=}N-R$ der Kohlenstoffrest $-CR{=}$ durch ein äquivalentes Stickstoffatom ersetzt, so resultiert

4. die Azogruppe $-N{=}N-$

mit stark chromophorem Charakter, der somit in der Reihe:

$$\cdot CR{=}CR\cdot,\quad \cdot CR{=}NR,\quad \cdot N{=}N\cdot,$$

also mit steigendem Stickstoffgehalt meist sehr erheblich zunimmt, denn schon fette Azoverbindungen wie

$$CH_2\left\langle\begin{array}{l}N\\ \|\\ N\end{array}\right. \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l}N\cdot COOC_2H_5\\ \|\\ N\cdot COOC_2H_5\end{array}$$

Diazomethan — Azodikarbonsäureester

sind stark gelb. Azobenzol $C_6H_5-N{=}NC_6H_5$ und Homologe, sowie deren einfache Substitutionsprodukte, die Grundsubstanzen des ungeheuren Heeres der Azofarbstoffe sind orange bis rot. Merkwürdigerweise sind manche echte aliphatische Azoverbindungen der Isobuttersäurereihe farblos. Nach Thiele und Heuser[1]), den Entdeckern dieser Verbindungen, treten die chromophoren Wirkungen der Azogruppe dann besonders in die Erscheinung, wenn mit derselben negative Gruppen in direkter Bindung stehen:

$$\begin{array}{l}N\cdot COOH\\ \|\\ N\cdot COOH\end{array},\quad \begin{array}{l}N\cdot CO\cdot NH_2\\ \|\\ N\cdot CO\cdot NH_2\end{array} \quad : \text{gelb},$$

$$\begin{array}{l}N\cdot C(CH_3)_2CN\\ \|\\ N\cdot C(CH_3)_2CN\end{array},\quad \begin{array}{l}N\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH\\ \|\\ N\cdot C(CH_3)_2\cdot COOH\end{array} \quad : \text{farblos}.$$

Es hätte ein großes Interesse, diese Verbindungen auf Absorption im äußersten Violett und im Ultraviolett zu untersuchen.

Es dürfte ferner erwähnenswert sein, daß manche Diazoverbindungen, die die N_2-Gruppe im Ring enthalten, wie:

---

1) Lieb. Ann. 290, 6.

$$\begin{array}{c} CH_3-C\overset{O}{\diagup\quad\diagdown}N \\ \| \qquad\quad \| \\ C_2H_5COO\cdot C\text{———}N \end{array}$$
Diazoazetessigesteranhydrid

$$\begin{array}{c} CH_3-C\overset{O}{\diagup\quad\diagdown}N \\ \| \qquad\quad \| \\ CH_3\cdot CO\cdot C\text{———}N \end{array}$$
Diazoazetylazetonanhydrid

$$\begin{array}{c} CH_3-C\overset{O}{\diagup\quad\diagdown}N \\ \| \qquad\quad \| \\ C_6H_5\cdot CO\cdot C\text{———}N \end{array}$$
Diazobenzoylazetonanhydrid,

ferner die Thiodiazole:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot C\overset{S}{\diagup\quad\diagdown}N \\ \| \qquad\quad \| \\ CH_3\cdot CO\cdot C\text{——}N \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3\cdot C\overset{S}{\diagup\quad\diagdown}N \\ \| \qquad\quad \| \\ CH_3\cdot CO\cdot C\text{———}N \end{array}$$

farblos bzw. von schwach gelblicher Farbe sind[1]).

Auch die Azimide[2]) und Diazosulfide[3]), z. B.



sind farblose Verbindungen.

Wesentlich schwächer scheint der chromophore Charakter

5. Die Azoxygruppe $-N-N-$ (mit O an beide N gebunden) bzw. $-N{=}N-$ (mit $\|O$)

zu sein, denn die Verbindungen mit diesem Chromophor scheinen durchwegs hellere Farbe zu besitzen als die Azokörper.

6. Die Nitrosogruppe $-N{=}O$

übt äußerst starke chromophore Wirkungen aus, falls sie direkt an Kohlenstoff gebunden ist. Schon die aliphatischen echten Nitrosoverbindungen wie Nitrosotertiärbutan $ON\cdot C(CH_3)_3$[4]) sind in Lösung oder in geschmolzenem Zustande, wo sie in monomolekularer Form vorhanden sind, tiefblau; Nitrosobenzol $ON\cdot C_6H_5$ ist unter gleichen Bedingungen grün, hier vereinigen sich die Wirkungen der Nitrosogruppe

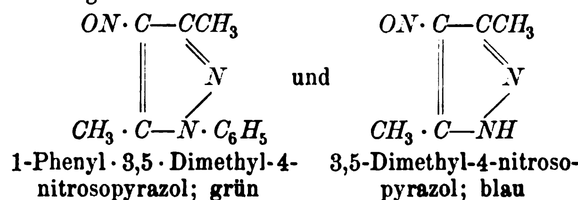
1) Wolff, **325**, 129.
2) Ladenburg, Berl. Ber. **9**, 222.
3) Jacobson, Ann. **277**, 209.
4) Beilstein, Ergänz.-Band I.

und der drei Äthylenverbindungen des Benzols, um die weitere Farbvertiefung nach Grün zu erzeugen.

Ferner sind hier die von Wallach[1]) und neuerdings von J. Schmidt[2]) untersuchten Alkylennitrosite und -nitrosate, z. B.

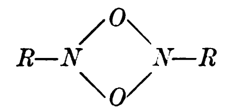
$$\begin{array}{ccc} CH_3-CH-C(CH_3)_2 & \qquad & CH_3\cdot CH-C(CH_3)_2 \\ \;\;| \quad\;\; | & & \;\;| \quad\;\; | \\ NO \quad O\cdot NO & & NO \quad O\cdot NO_2, \end{array}$$

zu nennen, die ebenfalls von tiefblauer Farbe sind. Von komplizierteren Nitrosoverbindungen seien



1-Phenyl-3,5-Dimethyl-4-nitrosopyrazol; grün — 3,5-Dimethyl-4-nitrosopyrazol; blau

aufgeführt[3]). Träger der Farbe sind in allen Fällen die $C-N$-Bindung sowie die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Sauerstoff. Bekanntlich zeigen manche aliphatische Nitrosokörper $R-N=O$ Polymerisation; in den bimolekularen farblosen Gebilden $(RNO)_2$ ist wahrscheinlich die Atomgruppierung:



enthalten, die nicht mehr als Chromophor wirkt.

Die an Stickstoff gebundene Nitrosogruppe, z. B. in $C_6H_5N\cdot NO\cdot CH_3$, hat nur sehr geringe farbgebende Eigenschaften. Verhältnismäßig gering ist ferner der Effekt der

7. Nitrogruppe NO_2,

der die Konstitution: $-N\Big\langle{}^{O}_{O}$ bzw. $-N\Big\langle{}^{O}_{O}\Big|$ zukommt. Nitrobenzol absorbiert im Violett, Nitronaphthalin ist schwach gelblich und kann als Schulbeispiel für das Auftreten von Farbe gelten: Naphthalin absorbiert, wie schon früher erwähnt, im Ultraviolett, durch Einführung der Nitrogruppe rückt die Absorption ins Violett und die Substanz erscheint gelblich.

1) Ann. **241**, 288; **322**, 305.
2) Berl. Ber. **35**, 2323; **35**, 3721; **36**, 1768.
3) Wolff, Ann. **325**, 192.

Neuerdings hat Stobbe[1]) den Einfluß der Nitrogruppe in der Fulgidreihe untersucht:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C:C\cdot CO \\ \qquad\quad | \quad >O \\ C_6H_5\cdot HC:C\cdot CO\end{array} \qquad \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C:C\cdot CO \\ \qquad\qquad\quad | \quad >O \\ NO_2\cdot C_6H_4\cdot CH:C\cdot CO\end{array}$$

α, δ, δ-Triphenylfulgid *α*-Nitrophenyl-*δ*, *δ*-diphenylfulgid.

In Lösung zeigt das *p*-Nitrotriphenylfulgid tiefrote Farbe, während die *o*- und *m*-Verbindungen schwächer farbig und ungefähr von gleicher Nuance sind wie die nichtnitrierte Verbindung.

Der chromophore Charakter der Nitrogruppe ist früher stark überschätzt worden, so ist die gelbe Farbe des Nitrophenols nicht allein auf die Anwesenheit der Nitrogruppe zurückzuführen, sondern auch durch intramolekulare Umlagerung zu erklären, wie später begründet werden wird. Die schwach chromophore Wirkung der NO_2-Gruppe wird auch angesichts der Tatsache plausibel, daß die aliphatischen Nitrokörper wie CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$ im sichtbaren Spektrum keine Absorption zeigen. Die Farbigkeit des Nitrobenzols kommt somit eigentlich erst durch Zusammenwirken zweier Chromophore, des Benzolkernes und der Nitrogruppe zustande.

8. Der Chromophor $=N=O$

mit vierwertigem Stickstoff ist nach Hantzsch[2]) in den besonders durch Raschigs[3]) Untersuchungen bekannt gewordenen Salzen der Stickoxyddisulfonsäure, z. B. $O:N:(SO_3K)_2$, enthalten, die im festen Zustande orange, in gelöstem violett sind; wahrscheinlich verdankt auch das braune Stickstoffdioxyd seine intensive Farbe der Anwesenheit dieses Chromophors, der nach Piloty[4]) auch die rote Farbe der Porphyrexide, z. B.

$$\begin{array}{l}(CH_3)_2C-N=O \\ \qquad\quad | \qquad \searrow \\ \qquad\quad | \qquad\quad C=NH \\ \qquad\quad | \qquad \nearrow \\ HN=C-NH\end{array}$$

bedingen soll.

Die übrigens weniger wichtige

9. Thiokarbonylgruppe $=C=S$

hat wesentlich stärkere chromophore Eigenschaften als ihr sauerstoffhaltiges Analogon: Thioazetophenon $C_6H_5\cdot CS\cdot CH_3$ und Thiobenzo-

1) Berl. Ber. **38**, 4082, 1905.
2) Berl. Ber. **28**, 2744.
3) Dammer, Handb. d. anorg. Chem.
4) Berl. Ber. **36**, 1283.

phenon $C_6H_5 \cdot CS \cdot C_6H_5$ sollen blaue Öle darstellen[1]). Die Thioamide sind im Gegensatz zu den farblosen Sauerstoffverbindungen gelb, wie folgende Beispiele zeigen sollen:

$$\underset{\underset{S}{\|}}{C_6H_5C}\text{—}NHC_6H_5\ ^{2)} \qquad \underset{\underset{S}{\|}}{C_6H_5C}\text{—}NHC_6H_4CH_3\ ^{3)} \quad : \text{gelb,}$$

$$C_6H_5 \cdot \underset{\underset{S}{\|}}{C}\text{—}N(C_6H_5)_2\ ^{3)} \quad : \text{dunkelgelb.}$$

Auch Thiobenzamid gibt gelbe Lösungen.

10. Chinoide Chromophore.

Eine beträchtliche Verstärkung erfahren die farbgebenden Eigenschaften der Karbonylgruppe durch gleichzeitige Anwesenheit von Doppelbindungen. Einen Beleg hierfür bilden die von Staudinger[4]) entdeckten Ketene, z. B.

$$(CH_3)_2C=C=O \quad \text{und} \quad (C_6H_5)_2C=C=O,$$

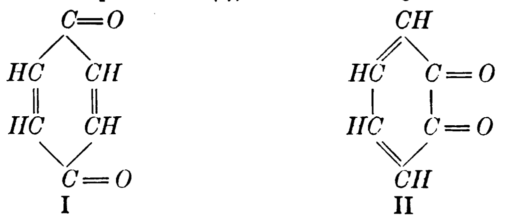
die gelbe Stoffe darstellen, ferner das gelbe Phoron:

$$(CH_3)_2C=CH\text{—}CO\text{—}CH=C(CH_3)_2,$$

in dem die Atomgruppierung:

$$\begin{array}{ccc} & C=O & \\ / & & \backslash \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ >C & & C< \end{array}$$

die Farbigkeit hervorruft. Denken wir uns die endstelligen Kohlenstoffatome durch eine weitere CO-Gruppe zum Ringe geschlossen, so gelangen wir zum p-Chinon (I), dessen Farbigkeit durch die gleich-



zeitige Wirkung zweier $C=O$- und zweier $HC=CH$-Gruppen plausibel erscheint. Auf Grund der früheren Überlegungen ist auch die tiefere

1) Berl. Ber. **28**, 895; **29**, 2974. Über Thioverbindungen aromatischer Ketone siehe ferner Manchot, Ann. **387**, 170.

2) Bernthsen, Lieb. Ann. **192**, 31.

3) Stieglitz, Berl. Ber. **22**, 3159.

4) Berl. Ber. **38**, 1735; **39**, 968; **40**,

Farbe des durch Willstätters[1]) Untersuchungen genauer bekannt gewordenen *o*-Chinons (II) im Gegensatz zum *p*-Chinon nicht weiter rätselhaft, denn in ersterem sind beide Chromophore, sowohl die beiden *CO*- als auch *CH*=*CH*-Gruppen in größerer Nähe. Die chinoide Atomgruppierung, die sich durch die Formeln

p-Chinoid *o*-Chinoid

veranschaulichen läßt, wird bekanntlich im Sinne der Chromophortheorie als letzter Grund für die Farbigkeit selbst komplizierter Farbstoffe angesehen; hier muß auf die einschlägigen Arbeiten Nietzkis, Bernthsens, Kehrmanns u. a. hingewiesen werden[2]).

In der Naphthalinreihe sind die *o*-Chinone schon seit längerer Zeit bekannt; es sei an folgende Verbindungen erinnert:

CO *CO*

CO *CO* *Cl* *Cl*

β-Naphtochinon, rote Nadeln 3,4-Dichlornaphtochinon, rote Blättchen.

Durch Untersuchungen von Zincke und besonders von Willstätter sind ferner Chinone bekannt geworden, die sich vom Diphenyl, Dibenzyl und anderen Kohlenwasserstoffen ableiten. Diphenochinon selbst[3])

$O=\langle\quad\rangle=\langle\quad\rangle=O$

kommt in zwei verschiedenen Formen, in einer roten, chromsäureähnlichen und einer gelben, vor und gibt gelbe Lösungen.

Von Derivaten des Stilbenchinons[4]):

$O=\langle\quad\rangle=C-C=\langle\quad\rangle=O$

sei das Tetrachlorderivat:

---

1) Berl. Ber. **37**, 4744.
2) S. z. B. Nietzki, Organische Farbstoffe.
3) Willstätter u. Kalb, Berl. Ber. **38**, 1232.
4) Zincke u. Fries, Ann. **325**, 11, 44; Zincke u. Münch, Ann. **335**, 157.

$$O{=}\langle\rangle{=}C{-}C{=}C\langle\rangle{=}O \quad (\text{mit } Cl, Cl, Cl, Cl)$$

(braunrot, dem roten Phosphor ähnlich)

genannt, das mit Alkali grüne Anlagerungsprodukte bildet.

Wird im *p*-Chinon die CO-Gruppe durch $CH_2 = C<$ ersetzt, so bleibt, weil der ungesättigte Charakter des Moleküls nicht verringert wird, die Farbigkeit bestehen, was durch das Diphenylchinomethan (Fuchson)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C{=}C < \begin{matrix} CH{=}CH \\ CH{=}CH \end{matrix} > CO$$

Bistrzyckis[1]) illustriert wird, das goldgelbe Farbe aufweist.

Durch zweimaligen Ersatz der Sauerstoffatome der Chinone durch $(CR_2)''$ gelangt man zu den durchwegs farbigen „chinoiden Kohlenwasserstoffen". Die Darstellung der Stammsubstanz *p*-Xylylen

$$CH_2 : C_6H_4 : CH_2$$

steht noch aus, wohl aber sind Derivate erhalten worden, z. B. Tetraphenyl-*p*-xylylen[2]):

$$(C_6H_5)_2C : C_6H_4 : C(C_6H_5)_2 .$$

Auch die Fulvene enthalten die für die Chinone charakteristische Atomgruppierung:

$$>C{=}C<\begin{matrix} C{=}C \\ | \\ C{=}C \end{matrix}$$

sie sind nach Thiele gewissermaßen „halbe Chinone". Eine „halbchinon"-artige Struktur nimmt Stobbe[3]) in den Chrysoketonkarbonsäuren an, z. B. der Allochrysoketonkarbonsäure, die sich von folgendem Keton ableitet:

$$C{=}O$$

und die intensiv bordeauxrote Farbe besitzt (vgl. S. 340). Die Farbigkeit der Fulgide, der Anhydride der Fulgensäuren führt der gleiche Autor[4]) darauf zurück, daß diese Verbindungsklasse als Doppelchinoide und

1) Berl. Ber. 36, 2335.

2) Zincke u. Ballhorn, Berl. Ber. 37, 1463.

3) Berl. Ber. 40, 3383, 1907; vgl. Graebe u. Gnehm, Lieb. Ann. 335, 119, 1904.

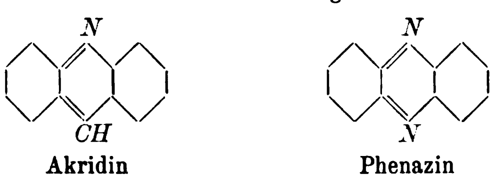
4) Lieb. Ann. 349, 361.

$$\begin{array}{l} R_2C = C - C = O \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\; \rangle O \\ R_2C = C - C = O \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{l} H_2C - CH_2 \\ \quad\;\; | \quad\quad\; \rangle O \\ H_2C - CH_2 \end{array}$$

Fulgide — Tetrahydrofuran

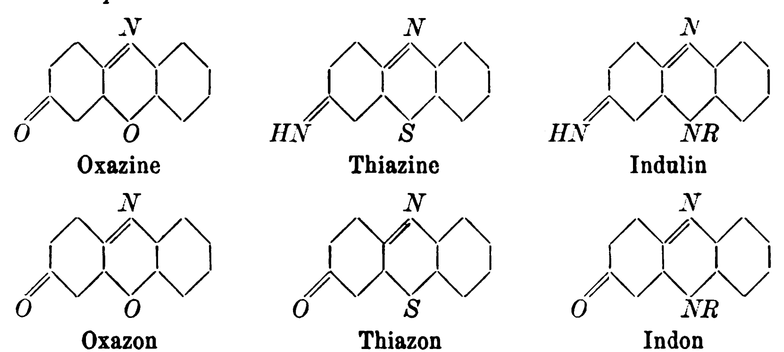
zwar als *p*- und *o*-Chinone des Tetrahydrofurans anzusehen sind, und erblickt als Träger der Fulgidfarbe die vier benachbarten ringförmig angeordneten ungesättigten Radikale.

Sehr häufig finden wir chinoide Atomgruppierungen innerhalb eines Ringsystems. Als *o*-Chinoide seien genannt:



Akridin — Phenazin

Von *p*-Chinoiden erwähnen wir:



Oxazine — Thiazine — Indulin

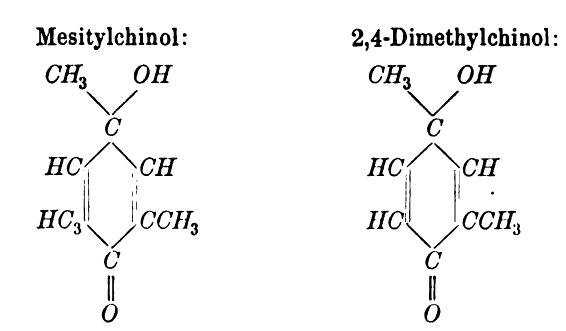
Oxazon — Thiazon — Indon

Wie die umfassenden Untersuchungen von O. Fischer und Hepp, Bernthsen, Kehrmann, Nietzki, Witt u. a. gelehrt haben, leiten sich von diesen Ringsystemen eine große Zahl der wichtigsten Farbstoffe ab, auf die einzugehen außerhalb des Rahmens dieser Betrachtungen liegt.

Es erscheint immerhin auffällig, daß die von Zincke, Auwers und Bamberger studierten Chinole, z. B.

---

1) Siehe besonders Berl. Ber. **33**, 3600 ff; ferner Berl. Ber. **40**, 1893, woselbst weitere Literatur.



völlig farblose Verbindungen darstellen, obwohl sie ebenfalls drei Doppelbindungen in derselben Anordnung wie im Fulven enthalten und halbe Chinone genannt werden könnten. Vielleicht werden diese Tatsachen auch auf Grund der im nächsten Abschnitt mitzuteilenden Beobachtungen verständlich.

Daß die Atomgruppierung $-CO \cdot CH{=}CH-$ Farbigkeit hervorruft, hat schon vor längerer Zeit v. Kostanecki[1]) am Beispiel des Chalcons I gezeigt, das im Gegensatz zu seinem farblosen Reduktionsprodukt, Benzylazetophenon II, hellgelblich ist; man könnte nun die Annahme für selbstverständlich halten, daß auch die Atomgruppierung $\cdot CO \cdot C{\equiv}C-$ Farbigkeit bewirken müsse; das ist aber nicht der

$$\text{I} \quad C_6H_5 \cdot CH{=}CH \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\text{II} \quad C_6H_5CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$$
$$\text{III} \quad C_6H_5 \cdot C{\equiv}C \cdot CO \cdot C_6H_5$$

Fall, wie das von Nef studierte Beispiel des Benzoylphenylazetylens III zeigt, das völlig farblos ist.

Zur Konstitution der Chinone.

Der in diesem Bericht bisher benutzten Chinonformel I (Ketonformel) wurde früher als gleichberechtigt eine andere, die Superoxydformel II, an die Seite gestellt, die u. a. den leichten Übergang der Chinone in wahre Benzolverbindungen z. B. bei der Reduktion versinnbildlichen sollte; später wurde der Ketoformel der Vorzug gegeben.

1) v. Kostanecki u. Roßbach, Berl. Ber. 29, 1432.

$$\begin{array}{c} C=O \\ \| \\ HC\diagup\diagdown CH \\ HC\diagdown\diagup CH \\ \| \\ C=O \\ \text{I} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C\text{———}O \\ HC\diagup\diagdown CH \quad | \\ HC\diagdown\diagup CH \quad | \\ C\text{———}O \\ \text{II} \end{array}$$

Durch die wertvolle Entdeckung von Willstätter und F. Müller[1]) müssen jetzt wieder beide Formeln zur Diskussion gestellt werden. Diese Forscher fanden nämlich, daß *o*-Benzochinon in zwei Formen existiert, einer primär (durch vorsichtige Oxydation von Brenzkatechin) entstehenden farblosen „benzoiden“ und einer roten Form, die sich durch Umlagerung aus jener bildet und in der sie eine „chinoide“ Struktur annehmen:

$$\begin{array}{c} \text{(Benzolring)}{-O} \\ | \\ {-O} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{(Ring)}{=O} \\ {=O} \end{array}$$

benzoid, farblos — chinoid, farbig

Durch die Realisierung dieser Isomerie- bzw. Desmotropie-Erscheinung werden zweifellos eine große Zahl von Beobachtungen über Farbe bei Chinoiden verständlich, so z. B. die Tatsache, daß manche Abkömmlinge chinoider Verbindungen farblos oder wenigstens schwächer farbig sind, als man nach Analogien annehmen sollte. In diesem Zusammenhange sollen schon jetzt kurz einige Beobachtungen über

Chinonimine

erwähnt werden.

Nach dem früheren[2]) sollten wir erwarten, daß Ersatz des Sauerstoffs durch die äquivalente Gruppe $(NR)''$ die Farbigkeit des Chinons erhöhen würde; in der That ist Chinondiphenylimid:

$$C_6H_5N=\langle\ \rangle=NC_6H_5$$

braunrot, hingegen sind die einfachsten Chinonimide wie

$$NH:C_6H_4:NH \quad \text{und} \quad O:C_6H_4:NH$$

farblos, Chinondimethylimin: $CH_3N:C_6H_4:NCH_3$ ist im festen Zu-

1) Berl. Ber. **41**, 2580, 1908.

2) Siehe S. 284.

stande farblos und nur in Lösung hellgelb; auch die Salze der einfachen Chinonimide wie $NH:C_6H_4:NH_2Cl$ sind nach Willstätter[1]), dem man diese Untersuchungen verdankt, farblos. Diese Tatsachen müssen überraschen, da manche Chinonimoniumsalze wie

$$HN:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$$

farbig sind. Vielleicht lassen sich diese Tatsachen zum Teil auf Grund einer feineren Isomerie innerhalb des Moleküls des Chinondiimids ähnlich der des Benzochinons plausibel machen. Auf eine andere neuerdings von Willstätter aufgestellte Erklärung soll später im Zusammenhange mit anderen Erscheinungen eingegangen werden.

Farbigkeit und isozyklische Ringbildung.

Wie früher beiläufig erwähnt, wird die chromophore Wirkung gewisser Gruppen häufig durch gleichzeitige Ringschließung unterstützt. Wie eine Untersuchung Stobbes[2]) an der Hand eines großen Materials aber erwiesen hat, tritt bei kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen Farbvertiefung nur dann auf, wenn eine isozyklische Gruppierung entsteht, z. B.

$CH{=}CHC_6H_5$, CH, CH

α-δ-Diphenylbutadien, farblos,

$C{=}CHC_6H_5$, CH, CH

Benzalinden, gelb.

Entsteht jedoch eine heterozyklische Gruppierung (wo neben Kohlenstoff noch Sauerstoff als Ringglied fungiert), so tritt Farberhöhung auf, z. B.

O; $C_6H_5\cdot C$ $C\cdot C_6H_5$; CH CH; CO

Diphenylpyron, farblos,

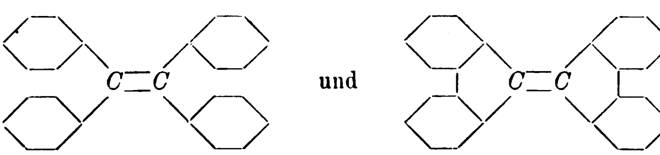
$C_6H_5\cdot CH$ $CH\cdot C_6H_5$; CH CH; CO

Dibenzalazeton, gelb.

Schließlich sei an das schon länger bekannte Beispiel:

1) Berl. Ber. **37**, 1494, 3761, 4605; **38**, 2244; vgl. Willstätter u. J. Piccard, Berl. Ber. **41**, 1462.

2) Lieb. Ann. **349**, 349.



Tetraphenyläthylen Bibisphenylenäthen, rot,

erinnert, wo durch die zweimalige Ringschließung die chromophoren Wirkungen der mittleren Äthylenbindung in ganz auffälliger Weise erhöht werden.

III. Farbigkeit und Konfiguration.

Gibt der spezielle Bau der chromophoren Gruppe zur Bildung mehrerer stereoisomerer Formen Veranlassung, so treten, wie neuere Untersuchungen gezeigt haben, bei den beiden Stereomeren häufig Farbdifferenzen auf. So u. a. bei folgenden geometrisch-isomeren Äthylenverbindungen, die stereoisomer sind im Sinne der Schemata:

$$\begin{array}{c} R\cdot C\cdot H \\ \| \\ R_1\cdot C\cdot H \end{array} \text{ Cisverbindung} \qquad \begin{array}{c} R\cdot C\cdot H \\ \| \\ H\cdot C\cdot R_1 \end{array} \text{ Transverbindung}$$

1. Diäthoxynaphtostilbene[1] $C_2H_5O\cdot C_{10}H_6\cdot CH:CH\cdot C_{10}H_6\cdot OC_2H_5$, höher schmelzend, labil, farblos; tiefer schmelzend, gelbe Tafeln.
2. Benzaldesoxybenzoine[2] $C_6H_5CO\cdot CC_6H_5:CHC_6H_5$, höher schmelzend, farblos; tiefer schmelzend gelb.
3. Dibenzoyläthylene[3] $C_6H_5CO\cdot CH:CH\cdot COC_6H_5$, höher schmelzend farblos; tiefer schmelzend intensiv gelb.

Auch bei verschiedenen geometrisch isomeren Diazoverbindungen[4]) sind derartige Differenzen aufgefunden, z. B.

4. $$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot N \\ \| \\ KSO_3\cdot N \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5\cdot N \\ \| \\ N\cdot SO_3K \end{array}$$

syn-Benzoldiazosulfonat, orange; anti-Benzoldiazosulfonat, gelb.

In letzterem Falle kommt dem labilen Isomeren, d. h. der Form mit höherem Energieinhalte, die die Tendenz hat, sich in die stabile Form umzuwandeln, die tiefere Farbe zu.

Zusammenfassend kann man den Satz aufstellen, daß die Chromophore, strukturchemisch gesprochen, durchwegs Doppelbindungen oder

1) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. 47, 72.
2) Stobbe u. Niedenzu, Berl. Ber. 34, 3897.
3) Paal u. Schulze, Berl. Ber. 33, 8795; 35, 168.
4) Hantzsch, Berl. Ber. 27, 1702 ff.

mehrfache Bindungen enthalten, d. h. ungesättigte Gruppen darstellen, und daß an den Stellen der Doppelbindungen, den „Lücken im Molekül“, der Sitz für die Entstehung der Farbe zu suchen ist. Werden diese Doppelbindungen in einfache Bindungen übergeführt (z. B. durch Reduktion), d. h. die Lücken ausgefüllt, so verschwindet gleichzeitig die Farbigkeit; die farbigen ungesättigten Stoffe (Chromogene) gehen in die farblosen gesättigten Stoffe (Leukoverbindungen) über. Einige Beispiele mögen das belegen:

Chromogen:	Leukoverb.:
$C_6H_5-N=N-C_6H_5$ Azobenzol	$C_6H_5NH-NHC_6H_5$ Hydrazobenzol
$C_6H_5-N=O$ Nitrobenzol	$C_6H_5-N\cdot H\cdot OH$ Phenylhydroxylamin
	$C_6H_5-NH_2$ Anilin
$O=C_6H_4=O$ Chinon	$HO\cdot C_6H_4\cdot OH$ Hydrochinon
$C_6H_5\cdot CO\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_5$ Diphenyltriketon	$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5$ Dibenzoylmethan

Welche Ansichten man sich über die in den Chromophoren stattfindenden und zu einer Lichtabsorption führenden Vorgänge auf Grund rein chemischer sowie atomistisch-elektrischer Vorstellungen gemacht hat, soll in einem der nächsten Kapitel besprochen werden.

IV. Farbänderung durch Einführung neuer Gruppen. Bathochrome und hypsochrome Gruppen. Auxochrome.

Sämtliche bisher besprochenen Chromophore enthaltenden Verbindungen, die man nach Witt als Chromogene bezeichnet, verändern durch Einführung bestimmter Radikale ihre Farbe, die bald erhöht, bald vertieft wird. Fast alle Chromogene sind jedoch verhältnismäßig reaktionsfähige Stoffe, die durch chemische Eingriffe mehr oder weniger leicht verändert werden. Es ist deshalb zu unterscheiden, ob durch Einführung der neuen Gruppe eine intramolekulare Umlagerung erfolgt, so daß die Farbänderung, die dann in der Regel diskontinuierlich verläuft, auf der Bildung eines ganz neuen, meist chinonähnlichen Chromophors beruht, oder ob die Einführung der neuen Gruppe einen weniger energischen Eingriff in das Molekül des Chromogens bedeutet, und die Gruppe im wesentlichen nur durch ihre Anwesenheit, vielleicht rein physikalisch die Farbänderung bewirkt. Im letzten Falle haben wir es mit der Wir-

kung von **bathochromen** und **hypsochromen** Gruppen zu tun[1]). Von diesen verdienen die Amino- und Hydroxylgruppen eine besondere Erwähnung, die von Witt in seiner Farbstofftheorie zuerst als auxochrome Gruppen erkannt wurden, und die die Farbe des Chromogens vertiefen. Eine ähnliche Wirkung kommt den substituierten Gruppen, z. B. $N(CH_3)_2$ und $N(C_2H_5)_2$ zu. Außer der bloßen farbvertiefenden Wirkung besitzen bekanntlich diese Gruppen noch die den Farbchemiker interessierende Fähigkeit, das Chromogen in den Farbstoff zu verwandeln, d. h. eine Verbindung, die vermöge basischer oder saurer Eigenschaften Verwandtschaft zu Faserstoffen bekundet.

Als Beispiel, wo der Aminogruppe ein auxochromer Charakter zukommt, sei das braune Aminoazobenzol $NH_2 \cdot C_6H_4N{=}N \cdot C_6H_5$ erwähnt. Die Einführung der Aminogruppe in das orangegelbe Phenanthrenchinon läßt eine kupferrote Verbindung entstehen; aus dem farblosen Anthrazen — das allerdings im nahen Ultraviolett stark absorbiert — entsteht ein gelbes Anthramin. Stark auxochrome Wirkungen scheint die Hydroxylgruppe im Tetraoxychinon zu entfalten:

O
‖
HO OH
HO OH
‖
O

Das orangefarbige Phenanthrenchinon bildet ein violettschwarzes 2-Oxyderivat.

In manchen Fällen können auch Alkoxylgruppen farbvertiefend wirken.

Besonders kräftig scheint die Wirkung der auxochromen Gruppen zu sein, falls sie mit dem Chromophor ringförmig verbunden sind, wie im Indigo[2]):

---

1) Im allgemeinen wird jede in das Molekül eintretende Gruppe 1. die Absorptionsgrenzen verschieben, 2. die Extinktion in bestimmten Regionen des Spektrums verändern. Die Verschiebung der Absorptionsgrenzen wird man zweckmäßig als **bathochrome** resp. **hypsochrome** Wirkungen bezeichnen und für die Veränderung der Farbintensität die Bezeichnungen **auxochrom** und **diminochrom** reservieren. (H. Ley) vergl. die analoge Terminologie bei der Wirkung der Gruppen auf Fluoreszenz. Vortrag auf dem 7. intern. Kongreß f. angew. Chemie. London.

2) Scholl, Berl. Ber. **36**, 3426.

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C\!=\!C\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4,$$

wo die Gruppen: $-CO-C{=}C-CO-$ die Rolle der Chromophore spielen; ferner in den durch Friedländers[1]) Untersuchung bekannt gewordenen, ebenfalls stark farbigen Analogen des Indigos, wie

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{O}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{O}\rangle C_6H_4$$

und

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{S}\rangle C=C\langle{}^{CO}_{S}\rangle C_6H_4.$$

Auch Akridon: $C_6H_4\langle{}^{CO}_{NH}\rangle C_6H_4$ dürfte hier zu nennen sein.

Weiteres über gegenseitige Beziehungen zwischen Chromophor und Auxochrom siehe in der Zusammenstellung bei Kauffmann (S. 24—30) und im Kap. IV f.

Von den übrigen Gruppen sei erwähnt, daß Alkyle und Aryle bathochrom wirken; bekanntlich ändert sich die Farbe mancher Farbstoffe, z. B. der Triphenylmethanreihe durch Einführung dieser Gruppen nach Blau; auch die Halogene scheinen häufig bathochrom zu wirken, während den Azylen z. B. CH_3CO und C_6H_5CO in der Regel hypsochrome Eigenschaften zukommen.

In einigen Fällen entstehen auxochrome Gruppen durch gewisse chemische Eingriffe in Molekülen, die mehrere Chromophore enthalten, indem z. B. durch Reduktion aus dem einen Chromophor eine auxochrome Gruppe entsteht, während der andere Chromophor intakt bleibt. Nach R. Scholl[2]), der diese Verhältnisse zuerst studierte, geht mit dieser Veränderung häufig eine Farbvertiefung des ursprünglichen Chromogens Hand in Hand; wie das Beispiel des

1) Berl. Ber. **30**, 1077; **32**, 1837; **39**, 1060; Wien. Monatsh. **29**, 358
2) Berl. Ber. **36**, 3426; **40**, 934.

CO, CO, N, N, CO, CO — Anthrachinonazins, grüngelb

und

CO, CO, NH, HN, CO, CO — Indanthrens, blau

lehrt, zeigt das Reduktionsprodukt Indanthren tiefere Farbe als sein Oxydationsprodukt, Anthrachinonazin; eine überraschende Erscheinung, die aber nach Scholl durch folgende Betrachtung durchaus plausibel erscheint: Anthrachinonazin enthält drei Chromophore, die beiden Chinone und den orthochinoiden Azinchromophor. Wird es zu Indanthren reduziert, so bleiben erstere erhalten, und aus dem Azinchromophor gehen zwei stark auxochrome Aminogruppen hervor, die noch dazu an Ringbildung beteiligt sind. Es ist deshalb nicht einzusehen, weshalb mit einer solchen Veränderung eine Farberhöhung verbunden sein sollte.

V. Quantitative Beziehungen. Veränderung der Absorption durch Einführung von Gruppen. Extinktionskoeffizient. Einfluß der Lösungsmittel.

Früher begnügte man sich zur Kennzeichnung bathochromer und hypsochromer Wirkungen lediglich mit der subjektiven Beobachtung der Farbe der festen Verbindung, was natürlich viele Willkürlichkeiten und Ungenauigkeiten mit sich brachte. Um den Einfluß farbverändernder Gruppen exakt festzustellen, ist es nötig, 1. die Verschiebung der Absorptionsgrenzen im Spektrum des farbigen Stoffes und 2. die Stärke der Absorption in den verschiedenen Absorptionsgebieten zu messen. Dabei wird in der Regel der absorbierende Stoff in gelöstem Zustande untersucht, wodurch eine weitere Variation eingeführt wird, denn die verschiedenen Lösungsmittel beeinflussen die Absorption des gelösten Stoffes in der Regel nicht in gleichartiger Weise.

Die ersten Messungen, die zu stöchiometrischen Beziehungen geführt haben, sind von G. Krüß an Derivaten des Indigos vorgenommen, die in chloroformischer Lösung einen Streifen im roten bis

gelben Gebiete und starke Absorption im Grün aufweisen. Es zeigte sich, daß CH_3, OCH_3, C_2H_5 und Br den Streifen nach Rot, NO_2 und NH_2 nach Blau verschob. Spätere Messungen desselben Autors an bromierten und nitrierten Fluoreszeinen ergaben das interessante additive Verhalten, daß die Einführung jedes Bromatoms in das Fluoreszein dessen Absorptionsstreifen um nahezu 5,45 Wellenlängen, die Einführung jeder Nitrogruppe den Streifen um —1,3 Wellenlängen gegen Rot verschob. Auf spätere Messungen von Bernthsen, E. Koch, G. Krüß und H. W. Vogel sei hiermit verwiesen[1]). Ein additives Verhalten beobachtete kürzlich auch H. Stobbe[2]) bei den Fulgiden in Chloroformlösung, wo die sukzessive Einführung bathochromer Phenylgruppen die Absorptionsbande um nahezu den gleichen Betrag nach dem roten Ende verschiebt.

Ferner untersuchte Stobbe[3]) den Einfluß der Methoxy- und Äthoxygruppe auf die Farbe gelöster Fulgide, z. B. Phenyldimethyl- und Triphenylfulgid, mit dem Resultat, daß die Substitution eines Wasserstoffatoms durch die Methoxyl- (und Äthoxyl-) Gruppe in allen Fällen eine Vertiefung der Farbe des in Chloroform gelösten Fulgids hervorruft und zwar ist der Effekt in der *p*-Reihe etwas größer als in der *o*-Reihe. Methoxyl- und Äthoxylverbindungen absorbieren ungefähr gleich, was bei dem hohen Molekulargewicht der Verbindung auch wohl plausibel ist. Auch der Einfluß der Nitrogruppe auf die Farbe aromatisch substituierter Fulgide ist von Stobbe spektroskopisch untersucht worden[4]).

Messungen von Extinktionskoeffizienten sind neuerdings von Martens und Grünbaum[5]) mit dem von ihnen konstruierten Spektralphotometer an Nitronaphtolderivaten vorgenommen worden.

Mit dem gleichen Apparate untersuchten Hantzsch und Glover[6]) verschiedene konstitutiv unveränderliche Stoffe wie Bibisphenylenäthen, Azobenzol und Substitutionsprodukte wie $RO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ Benzochinon und Chinonoxime und stellten auch den Einfluß der Lösungsmittel fest. Für die Lösungen dieser Stoffe erwies sich das Beersche Gesetz bis zu starken Verdünnungen hinauf als gültig. Da aber nur bei einer Linie (grünem *Hg*-Licht) photometriert war, läßt sich aus den Resultaten nur eine unsichere Vorstellung über die Art der Ab-

1) Vgl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem.
2) Ann. **349**, 364.
3) Berl. Ber. **39**, 761.
4) Berl. Ber. **39**, 293.
5) Drudes Ann. **12**, 984.
6) Berl. Ber. **39**, 4237.

sorptionsänderung gewinnen. Wichtige Resultate ergab die Arbeit von H. Gorke gemeinschaftlich mit E. Köppe und F. Staiger[1]) über spektralphotometrische Messungen der Farbänderungen bei Azobenzol und Derivaten. Die Messungen der Extinktion wurden für mehrere Wellenlängen $\lambda = 576$ gelb *Hg*, 546 grün *Hg*, 486 blaugrün *H*, 436 blau *Hg*, 404 violett *Hg* ausgeführt und die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes auch für die übrigen Wellenlängen bestätigt.

Einfluß der Lösungsmittel.

Wie schon erwähnt, tritt bei diesen Untersuchungen als komplizierender Faktor die Tatsache hinzu, daß die Absorptionsspektra auch von der Natur der Lösungsmittel mehr oder weniger abhängig sind. In manchen Fällen gilt hier die sogenannte Kundtsche Regel, nach der sich bei den verschiedenen Lösungen die Absorptionsstreifen um so mehr gegen das rote Ende verschieben, je stärker das Lösungsmittel für den betr. Absorptionsbereich dispergiert[2]). Diese Regel hat jedoch, wie noch neuerdings wiederholt konstatiert wurde, durchaus keine allgemeine Gültigkeit. Die Ausnahmen werden vielleicht zum Teil dadurch bedingt, daß Lösungsmittel und gelöster Stoff chemisch aufeinander wirken, indem etwa Verbindungen zwischen beiden entstehen, oder das Lösungsmittel umlagernd wirkt.

Von neueren Beispielen, die starken Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption dartun, sei das von Kauffmann[3]) qualitativ studierte Beispiel des 3-Aminophtalimids:

NH_2 CO
NH
CO

angeführt, das in verschiedenen Lösungsmitteln verschiedene Farbintensität und auch wechselnde Fluoreszenz besitzt.

Sehr erheblich ist der Einfluß der Lösungsmittel auf die von Hantzsch und Glover in ihrer oben zitierten Arbeit untersuchten Stoffe. So wurden für Azobenzol (Thalliumlicht und $^1/_{800}$ normale Lösungen) folgende Extinktionskoeffizienten E gefunden:

Lösgm.	Benzol	Ligroin	Chloroform	Äther
E	0,0363	0,0342	0,0316	0,0304

Azeton	Alkohol	Eisessig	Alkohol + 50% H_2O
0,0226	0,0275	0,0269	0,0193

1) Berl. Ber. **41**, 1157.

2) Näheres siehe Kayser, Handb. III, S. 80 ff.

3) Siehe z. B. Ztschr. f. physik. Chem. **50**, 351.

Sauerstoffhaltige Lösungsmittel vom Typus des Wassers wirken somit sehr viel stärker farbaufhellend als Kohlenwasserstoffe wie Benzol, wahrscheinlich deshalb, weil erstere Lösungsmittel mit den gelösten Azokörpern Verbindungen von hellerer Farbe erzeugen.

In der erwähnten Arbeit von Gorke, Köppe und Staiger wird der Einfluß der Lösungsmittel zugleich mit dem der Substituenten bei Azobenzol in größerem Umfange untersucht. Bei diesen gelben bis roten Stoffen zeigt sich der Einfluß auf die Extinktion besonders für blaue und violette Strahlen, während manche der untersuchten Stoffe, z. B. Oxyazobenzol, grünes Licht nur schwach absorbieren; auch ist man hier (im Grün) an der Grenze des Absorptionsstreifens, wo die Extinktionskoeffizienten bei den einzelnen Stoffen sich stark mit der Wellenlänge ändern, je nachdem die Absorptionskurve steiler oder flacher abfällt. Folgende, der Arbeit entnommene Tabelle wird das erläutern.

Molekulare Extinktionskoeffizienten.

	In Hexan			50 proz. Äthylalkohol			Benzol		
	λ=546 grün	436 blau	404 violett	546 grün	436 blau	404 violett	546 grün	436 blau	404 violett
Azobenzol .	8	440	290	10	850	570	15	665	343
Oxyazobenzol	<2	620	440	3	1880	3330	7	870	600
Ox.—äthyläther . .	19	1010	540	13	1630	1720	14	1150	920
Ox.—azetat .	16	340	310	12	980	700	11	610	370

Sie zeigt ferner, daß sich für die blaue und violette Linie eine Bestätigung der Chromophortheorie ergibt, während die allerdings sehr kleinen Extinktionskoeffizienten im Grünen hiervon abweichen: Hydroxyl und Methoxyl wirken farbverstärkend, Azetyl, in die Hydroxylgruppe eingeführt, wirkt farbaufhellend. Um weiter den Einfluß des Molekulargewichts der Substituenten auf die Farbintensität festzustellen, wurden noch folgende Stoffe untersucht. (Siehe nachstehende Tabelle.)

Die Farbintensität steigt demnach nur wenig mit dem Molekulargewicht. Auffallend gering ist der Einfluß der Phenylgruppe, die weniger farbvertiefend wirkt als ein Alkyl von gleichem Kohlenstoffgehalt.

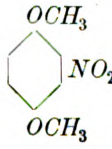
Ferner wurden die Extinktionskoeffizienten von Azobenzol und einigen Alkyl- und Azylderivaten des Oxyazobenzols in geschmolzenem Zustande untersucht, wobei auf die interessanten technischen Einzel-

Farbintensität in Benzollösung.

Mol.-Gew.	Substanz	546 grün	486 blaugrün	436 blau	404 violett
182	Azobenzol	15	305	655	335
198	Oxyazobenzol	7	350	870	600
212	Ox.—methyläther	16	480	1100	800
226	Ox.—äthyläther	14	570	1150	920
240	Ox.—propyläther	15	540	1160	930
254	Ox.—butyläther	16	570	1170	950
288	Ox.—phenyläther	18	510	1180	900
240	Ox.—azetat	11	340	610	370
254	Ox.-propionat	13	350	700	390
268	Ox.—butyrat	17	370	770	420
302	Ox.—benzoat	15	410	660	390

heiten der Methode nur verwiesen werden kann. Es wurde das wichtige Resultat gewonnen, daß sämtliche untersuchten Stoffe in flüssig geschmolzenem Zustande eine teilweise viel geringere Farbintensität besitzen als in Lösung selbst in indifferenten Flüssigkeiten und zwar machten sich die Unterschiede auch hier nur im brechbarsten Teil des Spektrums geltend. Die Größe der Steigerung ist sehr verschieden. In Hexanlösung (indifferentes Lösungsmittel) beträgt die Zunahme der Farbintensität durch den Lösungsvorgang bei Azobenzol ca. 30 Proz., für den Äthyläther des Oxyazobenzols aber ca. 300 Proz. Man kann somit von einer bathochromen oder auxochromen Wirkung des Lösungsmittels sprechen. Durch den Lösungsvorgang findet nicht nur eine Vergrößerung des Extinktionskoeffizienten, sondern auch eine Verschiebung des Absorptionsbandes nach Rot statt. Festes Azobenzol zeigt noch geringere Absorption als geschmolzenes.

Sehr eingehend wurde dann der Nitrohydrochinonmethylester:



untersucht. Wie zuerst von Kauffmann[1]) nachgewiesen wurde, besitzt dieser Nitrokörper von anscheinend unveränderlicher Konstitution im festen Zustande intensiv gelbe Farbe; auch dissoziierende Lösungsmittel, wie Wasser, Alkohole, Eisessig, lösen mit mehr oder weniger

1) Berl. Ber. **39**, 4237.

gelber Farbe, während sich der Ester in indifferenten Lösungsmitteln, wie Ligroin, Hexan usw., farblos löst. Eine genaue quantitative Untersuchung dieses Falles von Hantzsch[1]) erbrachte den Beweis, daß die verdünnte Hexanlösung des Nitrohydrochinondimethylesters, die fast völlig farblos ist, den Ester in monomolekularem Zustande enthält, in konzentrierten Lösungen nimmt die Molekulargröße zu und gleichzeitig erlangen die Lösungen schwach gelbe Farbe. Auch die intensiv gelben methylalkoholischen Lösungen enthalten den Äther in monomolekularem Zustande; jedoch wächst hier das Molekulargewicht nicht mit steigender Konzentration, was wohl so zu deuten ist, daß in der methylalkoholischen Lösung gelbe Assoziationsprodukte des monomolekularen Nitroäthers enthalten sind. Eine Untersuchung der Extinktionskoeffizienten der verschiedenen Lösungen ergab, daß auch in scheinbar farblosen Äthylazetatlösungen, wo der Ester monomolekular ist, — jedenfalls infolge Bildung von farbigen Polymeren — das Beersche Gesetz nicht streng gilt. Somit enthalten derartige verdünnte farblose Lösungen den an sich farblosen Nitroäther, d. h. in normalem Zustande, die gelbe Farbe der alkoholischen Lösungen ist vielleicht auf Bildung von Assoziationsprodukten mit dem Lösungsmittel, z. B. CH_3OH, zurückzuführen, während die gelbe Farbe der konzentrierten Hexanlösungen — was die Molekulargewichtsbestimmungen direkt wahrscheinlich machen — auf Bildung von Polymerisationsprodukten beruht, etwa im Sinne folgender, nicht strukturell gedachter Formeln:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}(OCH_3)_2\\ NO_2\end{matrix}\right. \quad \text{farblos,}$$

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}(OCH_3)_2\\ NO_2 \ldots (CH_3\cdot OH)_n\end{matrix}\right. \quad \text{gelb,}$$

$$C_6H_3\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}(OCH_3)_2 \ldots NO_2\\ NO_2 \ldots (CH_3O)_2\end{matrix}\right\rangle\!\!\right\rangle C_6H_3 \quad \text{gelb.}$$

Über diese Formulierung siehe auch Kap. VI f.

Daß die farblosen Lösungen den Stoff in normalem Zustande enthalten, wird auch unter Berücksichtigung der Tatsache sehr wahrscheinlich, daß die Molekularrefraktion des Nitrohydrochinonäthers in der farblosen Lösung den kleinsten d. i. normalsten, in der gelben alkoholischen Lösung den größten Wert aufweist, doch ist zu beachten, daß

1) Berl. Ber. 46, 1556.

die Beziehungen zwischen Mol-Refraktion und Farbe durchaus nicht einfacher Natur zu sein scheinen [1]).

Gorkes Versuche wurden später von Hantzsch und F. Staiger [2]) fortgesetzt; so wurden die Wirkungen halogenhaltiger Lösungsmittel auf die Farbe des Nitrohydrochinondimethylesters, ferner der Einfluß mehrerer Nitrogruppen untersucht. Wir entnehmen der Arbeit folgende Tabelle (Molekularextinktionen):

Lösungsmittel	$\lambda = 436$ Blau	$\lambda = 405$ Violett	Lösungsmittel	$\lambda = 436$ Blau	$\lambda = 405$ Violett
Mononitrohydrochinondimethyläther					
a) in sauerstofffreien, besonders halogenhaltigen Lösungsmitteln					
C_6H_{14}	2,3	20	$CH_3 \cdot CCl_3$	12	542
C_6H_6	2,3	190	$CHCl_2 \cdot CCl_3$	13	545
C_6H_5Cl	9,5	581	$CH_3 \cdot CHCl_2$	14,5	710
C_6H_5Br	50,5	662	$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	35	780
			$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	143	1180
CCl_4	0,8	130			
$CHCl_3$	39	170	$CH_3 \cdot CH_2Br$	5,4	343
CH_2Cl_2	54	1230	$CH_2Br \cdot CH_2Br$	21,5	679
$CH_3 \cdot CH_2J$	8	502	$CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$	31	850
CH_3J	13	804	$CHBr_3$	99	1060
CH_2J_2	178	1100	$CHBr_2 \cdot CHBr_2$	267	—
b) in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln					
sek. Propylalkohol	30	605	Buttersaur. Propyl	2,2	—
Äthylalkohol	33	—	Essigsaur. Äthyl	4,2	—
Methylalkohol	46,5	—	Ameisensaur. „	13	487
Allylalkohol	112	909	Cyanessigsaures		
Wasser	420	—	Äthyl	68	996
			Trichloressigsaures Äthyl	6,5	478
			Dichloressigsaures Äthyl	23,5	700
			Monochloressigsaur. Äthyl	35	778

Halogene als Substituenten in sauerstofffreien Lösungsmitteln wirken danach auxochrom auf die gelöste Substanz. Gesättigte, nicht substituierte Fettsäureester wirken, was bereits Gorke fand, schwach, Alkohole stark auxochrom. Wasser steht an der Spitze der Alkohole.

1) Vgl. H. Kauffmann, Berl. Berichte **41**, 4396, ferner H. Kauffmann, Die Auxochrome. Sammlung chem. Vorträge F. B. Ahrens.

2) Berl. Ber. **41**, 1204.

Die folgende Tabelle gibt den Einfluß der Nitrogruppen beim Eintritt in einen Benzolkohlenwasserstoff und in den Hydrochinondimethyläther auf die Farbintensität wieder.

	Blau $\lambda = 436$					Violett $\lambda = 405$			
	Dichlor-methan	Trichlor-methan	Tetrachlor-methan	Methyl-alkohol	Äthylazetat	Dichlor-methan	Trichlor-methan	Tetrachlor-methan	Methyl-alkohol
$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.	—	(0,2)	0	(0,4)	—	7,5	5,0	6,5	6
$(NO_2)_2 C_6H_3 \cdot CH_3$.	—	(0,1)	—	(0,2)	—	11,5	11,0	11,5	12
$NO_2 \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$	54	39	1	47	4	1230	—	—	569
$(NO_2)_2 C_6H_2(OCH_3)_2$	80	26	—	36	16	1200	943	—	—
$(NO_2)_3 C_6H(OCH_3)_2$	2	2	1	2	1	109	120	49	—

„Wie man sieht, steigert sich die Farbintensität beim Übergang von Mono- in Dinitrotoluol; sie sinkt beim Übergang von Mononitrohydrochinondimethylester in den Di- und Trinitroester, aber im letzteren Falle mit Ausnahme der Lösungen in Methylenchlorid und Essigester. Anscheinend sind die auxochromen Wirkungen von Lösungsmittel und Substituenten ziemlich regellos.“ Schließlich sollen noch in der folgenden Tabelle die Molekularextinktionen einiger isomerer Nitrophenoläther angeführt werden:

	$\lambda = 436$ (Blau)	
	Methyl-alkohol	Essigester
Nitroveratrol	2,0	0
Nitrohydrochinonäther	47	4,2
2,3-Dinitrohydrochinonäther . . .	36	16,5
2,5-Dinitrohydrochinonäther . . .	121	76

Die Veränderung des gesamten Absorptionsspektrums des Nitrohydrochinondimethylesters durch verschiedene Lösungsmittel (Hexan, Chloroform, Wasser) wurde von E. P. Hedley[1]) untersucht. Die Kurven, die bis ins Ultraviolett hinein verfolgt wurden, sind in ihrem Verlaufe sehr ähnlich; die Hexankurve ist am weitesten nach kürzeren, die Wasserkurve am weitesten nach längerer Welle verschoben.

Ferner untersuchten H. Ley und v. Engelhardt[2]) bei Gelegen-

1) Berl. Ber. **41**, 1208.
2) Berl. Ber. **41**, 2509.

heit von Fluoreszenzversuchen die Änderung der Absorptionskurven des Aminophenylphentriazols: $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot N_2 \cdot NC_6H_5$ und des Dimethylnaphteurhodins: $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \cdot N_2C_{10}H_6$ mit Variation des Lösungsmittels. Das Triazol besitzt zwei Bänder im Ultraviolett, die Eurhodinbase ist durch ein intensives im Grün bis Violett liegendes, sowie durch ein sehr flaches im Ultraviolett liegendes Band ausgezeichnet. Theoretisch von einigem Interesse erscheint die Tatsache, daß die Lösungsmittel in erster Linie die Lage der anfänglichen allgemeinen Absorption, nicht aber wesentlich die Lage der Bänder beeinflussen.

Von Interesse sind ferner Beziehungen zwischen der dielektrischen Kraft der Lösungsmittel und ihrer farberteilenden Fähigkeit, auf die früher von Kauffmann[1]) bei anderer Gelegenheit schon aufmerksam gemacht hat, und die auch von Gorke diskutiert worden sind[2]).

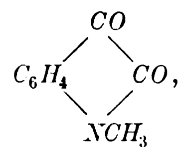
VI. Absorption einzelner Stoffklassen.

Konstitutionsbestimmung auf Grund spektraler Beziehungen.

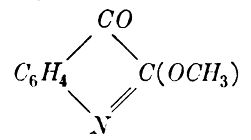
In den nächsten Abschnitten soll im Zusammenhange die Absorption von wichtigeren chemisch zusammengehörigen Verbindungen sowohl im ultravioletten als auch sichtbaren Teil des Spektrums behandelt werden. Diese Untersuchungen, die von Hartley begründet und von Baly und seinen Mitarbeitern fortgeführt wurden, involvieren zum größten Teil schon die Methoden der Konstitutionsbestimmung auf Grund der charakteristischen Absorptionskurven. Diesen Methoden liegt (wie auch bei anderen physikalisch-chemischen Methoden der Konstitutionsbestimmung) die Annahme zugrunde, daß chemisch ähnliche Verbindungen auch ähnliche Absorptionsspektren geben. Wie besonders Hartley und Huntington[3]) fanden, hat der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Methyl oder Äthyl in der Regel nur eine geringe Zunahme der allgemeinen Absorption, nicht aber eine Änderung des allgemeinen Charakters der Absorption (Übergang von selektiver Absorption in allgemeine oder umgekehrt) im Gefolge. Diese Beobachtung erlaubt, wie Hartley fand, bisweilen die Konstitution tautomer reagierender Stoffe, z. B. mit der Atomgruppierung $—CO \cdot HN—$ optisch zu ermitteln, falls man die Absorption der Alkylderivate

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **50**, 350; Berl. Ber. **37**, 2941.
2) Berl. Ber. **41**, 1162.
3) Phil. Trans. **170**, I, 257, 1879.

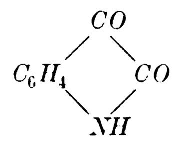
$—CO·NR—$ und $—C(OR):N—$ kennt. So fand Hartley[1]), daß die Schwingungskurve des Isatins mit der des Methylpseudoisatins:



nicht aber mit der des Methylisatins:



Ähnlichkeit aufweist und stellte so für Isatin die auch durch chemische Methoden begründete Laktamformel:



fest; in analoger Weise wurde die Konstitution des Karbostyrils und ähnlicher Verbindungen ermittelt.

Durch diese Untersuchungen ist auch in einigen Fällen auf optischem Wege der Nachweis erbracht, daß bei gewissen Reaktionen z. B. der Salzbildung mit der absorbierenden Substanz eine Umlagerung vor sich geht, Reaktionen, die von rein chemischen Gesichtspunkten aus erst in einem späteren Kapitel besprochen werden sollen. Schließlich haben diese Untersuchungen dazu beigetragen, unsere Anschauungen über die Entstehung der Absorption in vielen Punkten zu modifizieren.

a) Absorption des Benzols und seiner wichtigsten Verbindungen.

Zu den einfachsten selektiv im Ultraviolett absorbierenden Verbindungen gehören das Benzol, seine Homologen, Substitutions- und Kondensationsprodukte, wie Naphthalin, Anthrazen u. a. Benzol zeigt nach den Untersuchungen von Hartley, die später von Baly und Collie[2]) bestätigt wurden, in alkoholischer Lösung 7 äußerst schmale Absorptionsbänder zwischen den Wellenlängen 233 und 271 $\mu\mu$.

---

1) Journ. Chem. Soc. 77, 839, 1900; andere Beispiele s. Kayser Handb., S. 205.

2) Journ. Chem. Soc. 1905.

Substitution innerhalb des Benzolkerns verändert das Absorptionsspektrum durchwegs; in diesen Fällen ist in der Regel die Wirkung gesättigter Substituenten (CH_3, C_2H_5, Cl u. a.) und ungesättigter Substituenten (NH_2, $COOH$ u. a.) durchaus verschieden. Bei Einführung gesättigter Gruppen bleibt gewöhnlich der Benzolcharakter erhalten, indem ein oder mehrere Benzolbänder deutlich hervortreten, oder, was allerdings manchmal schwerer zu erkennen ist, mehrere Bänder in ein einziges zusammenfließen. Die Einführung ungesättigter Gruppen ändert hingegen den Charakter der Absorptionskurve völlig, indem neue Bänder bei anderen kleineren Schwingungszahlen auftreten, die mit den Benzolbändern in keiner direkten Beziehung stehen oder indem die selektive Absorption überhaupt verschwindet und einer kontinuierlichen Platz macht.

Sehr charakteristisch ist ferner, daß von den Bisubstitutionsprodukten des Benzols Paraderivate die am meisten charakteristische Schwingungskurve aufweisen, in der der Benzolcharakter am deutlichsten konserviert ist. In einigen Fällen ist die Zahl der Bänder bei der *p*-Verbindung größer als bei den Isomeren; falls die Zahl der Bänder gleich ist, haben die Bänder bei der *p*-Verbindung in der Regel größere Tiefe.

Im allgemeinen sind die Spektren der einfacher konstituierten Säuren des Benzols unwesentlich verschieden von denen der Ester (Methyl- oder Äthylester), wie von Hartley und seinen Mitarbeitern an vielen Beispielen $C_6H_5\ CO_2H$ und $C_6H_5\ COO\ CH_3$; $C_6H_4(CO_2H)_2$ und $C_6H_4(CO_2CH_3)_2$ usw. gezeigt wurde. Auch der Ersatz des Wasserstoffatoms derartiger (konstitutiv unveränderlicher) Säuren durch Alkalimetalle hat in der Regel keine wesentliche Veränderung der Schwingungskurve im Gefolge.

Fig. 3 zeigt das Spektrum des Benzols in äthylalkoholischer Lösung mit den charakteristischen sieben Banden, die nach Rot zu abschattiert sind. Wesentlich anders ist das Spektrum des dampfförmigen Benzols, das neuerdings unter verschiedenen Drucken und Temperaturen von Hartley gemessen wurde [1]) und das aus einer sehr großen Zahl äußerst schmaler Bänder besteht, die in bestimmten Serien angeordnet sind.

Homologe des Benzols. Das Spektrum des Toluols weist zwei schmale und ein breites Band ($1|\lambda$: 3680—4240) auf. Auch das Spektrum des Äthyl-, Propyl- und tert. Butylbenzols läßt deutlich zwei

1) Phil. Trans. of the Royal Society of London, Ser. A. Vol. 208, 475—528; vgl. die früheren Arbeiten von J. Pauer, Wied. Ann. **61**, 363; W. Friedrichs, Zeitschr. wiss. Photographie **1905**, **3**, 154; L. Grebe, ebenda, **1905**, 363.

Benzolbänder erkennen (s. Fig. 3). Ferner wurden von Baly und Collie die drei isomeren Xylole untersucht, von denen *p*-Xylol das am meisten charakteristische Spektrum mit zwei Benzolbändern besitzt, während die Schwingungskurve der *o*- und *m*-Verbindung lediglich ein breites Band aufweist.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Styrol $C_6H_5CH:CH_2$ weist nach Baly und Desch[1]) Andeutung eines Bandes bei 3600 auf, gleichzeitig ist die anfängliche kontinuierliche Absorption wesentlich nach Rot verschoben.

Stilben[2]) $C_6H_5CH:CHC_6H_5$ zeigt ein breites Band bei 3300, die kontinuierliche Absorption hat entsprechend dem ungesättigten Charakter des Substituenten $CH:CHC_6H_5$ eine weitere Verschiebung nach Rot erfahren.

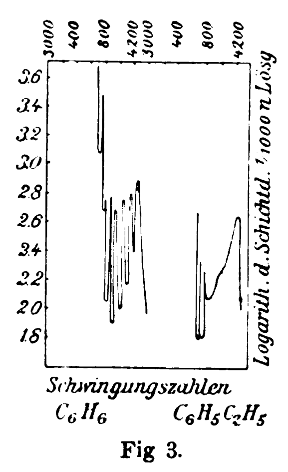


Fig 3.

Halogenbenzole. Die selektiven bzw. kontinuierlichen Absorptionsspektra der monosubstituierten Halogenbenzole treten bei gleichen Konzentrationsverhältnissen sowie bei ähnlich gelegenen Schwingungszahlen auf, wie das Spektrum des Benzols selbst. Fluorbenzol[3]) zeigt 3 ziemlich scharfe Absorptionsbanden ($1/\lambda$: 3770, 3850, 3920), Chlorbenzol besitzt nach Baly und Collie[4]) ein schmäleres und ein breiteres Absorptionsband ($1/\lambda$ ca. 3680 und 3800), Brombenzol zeigt ein breites

1) Journ. Chem. Soc. **93**, 1747, 1908.
2) Baly und Tuck, ebenda, **93**, 1902.
3) Ley und v. Engelhardt, unveröffentl. Beob.
4) l. c., S. 1345.

Band von sehr geringer Tiefe (zwischen $1/\lambda$: 3700 und 4100), während Jodbenzol kontinuierliche Absorption mit einem Knick in der Schwingungskurve bei 3700 aufweist[1]. Charakteristisch ist ferner, daß die anfängliche kontinuierliche Absorption vom Fluor- bis Jodbenzol d. h. mit Vergrößerung des Atomgewichts des Halogens, nach längeren Wellen verschoben wird. Jodbenzol absorbiert wesentlich stärker als die drei anderen Stoffe. Ferner wurden von Baly und Ewbank die drei isomeren Chlortoluole $C_6H_4 \cdot Cl \cdot CH_3$, ferner die drei Dichlorbenzole $C_6H_4Cl_2$ gemessen. Erstere besitzen sämtlich zwei Bänder in der Gegend der Benzolbänder, die bei der *p*-Verbindung von größerer Tiefe sind als bei den anderen Isomeren. p-$C_6H_4Cl_2$ zeigt drei Bänder, die *o*- und *m*-Verbindung nur je zwei.

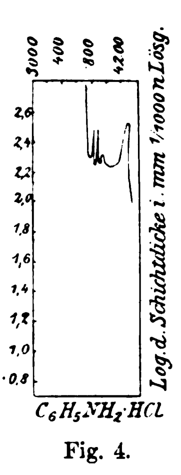


Fig. 4.

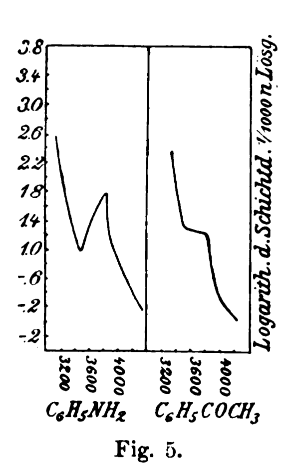


Fig. 5.

Aminoverbindungen. Für Anilin finden Baly und Collie[2]) die gleiche Schwingungskurve wie Hartley, sie besteht (s. Fig. 5) aus einem breiten Bande, dessen Boden bei etwa $1/\lambda = 3500$ liegt; es zeigt sich bei dieser Verschiebung nach längeren Wellen deutlich der Einfluß der ungesättigten Aminogruppe; wichtig ist die totale Änderung des Charakters der Absorptionskurve durch Salzbildung; bei Gegenwart von zwei Molen Salzsäure wird die Lösung sehr viel durchlässiger, außerdem tritt der Benzolcharakter hervor: das zweite und dritte Benzolband ist deutlich zu erkennen. Diese Verschiebung hängt zweifellos damit zusammen, daß die ungesättigte Gruppe NH_2 in NH_3Cl über-

1) Ley und v. Engelhardt, Berl. Ber. **41**, 2990.

2) l. c.

geht, die einen ähnlichen Effekt ausübt wie gesättigte Gruppen Cl, CH_3 usw. (s. Fig. 4).

o- und *p*-Toluidin wurde schon von Hartley[1]) gemessen, die *m*-Verbindung von Baly und Ewbank[2]); die Lösungen in Säuren weisen die gleichen Verhältnisse auf wie Anilin. Über die Chloraniline und ihre Salze siehe Baly und Ewbank[2]). Methyl- und Dimethylanilin $C_6H_5NHCH_3$ und $C_6H_5N(CH_3)_2$ zeigen gegenüber der Muttersubstanz verschiedene Abweichungen, so wird durch Einführung der Methylgruppen das Absorptionsband des Anilins zunehmend flacher. Die Kurve der Dimethylverbindung weist außerdem noch das zweite Benzolband in geringer Ausdehnung auf. Die Chlorhydrate der sekundären und tertiären Basen (in überschüssiger Säure) geben ein ähnliches Spektrum wie Anilinchlorhydrat.

Nitroverbindungen. Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ absorbiert sehr intensiv und nicht selektiv[3]); dasselbe scheint auch für Polynitrokörper zu gelten, so zeigt Pikrylchlorid[4]) ebenfalls nur kontinuierliche Absorption.

Phenole. Das Spektrum des Phenols in alkoholischer Lösung besteht aus einem breiten und tiefen Bande etwa zwischen 3600 und 3800; die Äther des Phenols, Anisol $C_6H_5OCH_3$ und Phenetol $C_6H_5OC_2H_5$, zeigen etwas andere Absorptionsverhältnisse, indem sich das breite Phenolband in zwei neue schmale Bänder auflöst. Auch Salzbildung verändert das Absorptionsspektrum des Phenols beträchtlich; durch Natron findet starke Verschiebung nach Rot statt (der Boden des Bandes liegt jetzt bei etwa 3420). Anisol und Phenetol werden durch Natron nicht verändert. Sehr merkwürdig ist auf den ersten Blick die Tatsache, daß auch Salzsäure die Schwingungskurve des Phenols modifiziert, sie wird jetzt der des Anisols ähnlich, insbesondere erscheint jetzt die mittlere durchlässige Partie. Aus diesen Erscheinungen schließen Baly und Ewbank, daß bei Phenolen Tautomerie von ähnlicher Art wie bei den Keto-Enol-Verbindungen vorliegt (vgl. hierzu S. 319). Ähnliche Verhältnisse weisen die Kresole $C_6H_4 \cdot OH \cdot CH_3$ auf, so auch die starke Verschiebung des Spektrums nach Rot durch Salzbildung.

Von anderen phenolartigen Verbindungen gelangten durch Baly und Ewbank zur Untersuchung:

---

1) Journ. Chem. Soc. **47**, 685, 1885; s. a. Kayser, Handb. III.
2) l. c.
3) Baly und Collie, Journ. Chem. Soc. **87**, 1344.
4) Ley, Berl. Ber. **41**, 1637.

Guajakol, Veratrol $C_6H_4(OCH_3)_2$,
o- und *p*-Anisidin $C_6H_4(OCH_3)NH_2$,
p-Aminophenol $C_6H_4(OH)NH_2$.

Die Dioxybenzole $C_6H_4(OH)_2$ sind schon von Hartley gemessen worden.

Über Phloroglucin $C_6H_3(OH)_3$ s. E. P. Hedley [1]).

Säuren und Derivate. Benzoesäure $C_6H_5CO_2H$ besitzt nach Hartley und Hedley [2]) ein Absorptionsband, dessen Boden bei etwa 3650 liegt; das Kalium- und Silbersalz der Benzoesäure zeigen unter sich und gegenüber der freien Säure in ihren Absorptionsspektren nicht unbeträchtliche Unterschiede.

Benzamid $C_6H_5CONH_2$ gleicht in seiner Schwingungskurve dem Silberbenzoat.

Auch die Phtalsäuren $C_6H_4(CO_2H)_2$ und einige Derivate haben die genannten Autoren untersucht.

Phenylessigsäure $C_6H_5CH_2COOH$ und ihre Ester absorbieren nach Baly und Collie [3]) kontinuierlich (bei 50 mm einer $^1/_{100}$ *n*-Lösung etwa von 3700 an). Es erscheint von theoretischem Interesse, daß durch Salzbildung deutliche selektive Absorption auftritt, das Natriumsalz zeigt ein deutliches Band. Im Gegensatze zur Phenylessigsäure absorbiert β-Phenylpropionsäure, Hydrozimtsäure: $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ selektiv; ihr Spektrum ist praktisch mit dem des Äthylbenzols identisch. Es ist bemerkenswert, daß der ungesättigte Charakter der Karboxylgruppe

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3; \quad C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$$

in der β-Stellung nicht mehr zur Geltung kommt.

Phenoxylessigester, $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2COOC_2H_5$, gleicht in seinem Spektrum einerseits dem Anisol, andererseits dem Benzylalkohol.

Die Oxysäuren $C_6H_4 \cdot OH \cdot COOH$ sind schon früher von Hartley untersucht worden [4]).

Benzonitril C_6H_5CN zeigt nach Baly und Collie zwei Bänder zwischen 3480 und 3800 (25 mm $^1/_{1000}$ *n*-Lösung). Die Cyangruppe bewirkt also ebenfalls eine starke Verschiebung der Absorption; die Schwingungskurve hat Ähnlichkeit mit der des Anisols. Über Tolunitrile $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CN$ siehe Baly und Ewbank.

Benzylalkohol $C_6H_5CH_2OH$ und Benzyläthyläther [5]) $C_6H_5CH_2OC_2H_5$

1) Journ. Chem. Soc. **89**, 730, 1906.
2) Journ. Chem. Soc. **91**, 319, 1907.
3) l. c.
4) Vgl. Kayser, Handb. **3**, 191.
5) Baly und Collie, l. c.

zeigen identische Spektra, die durch ein breites Band bei 3600 und die ersten beiden Benzolbänder charakterisiert sind.

Azetophenon und Phenyläthylketon $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$ und $C_2H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$ absorbieren übereinstimmend kontinuierlich, doch weist die Kurve zwischen 3400 und 3800 (und 20—30 mm $^1/_{1000}$ n-Lösung) einen deutlichen Knick auf; Benzaldehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot H$ ähnelt hinsichtlich seiner Absorptionskurve den vorigen: schwaches Band zwischen 3400 und 3650.

Verbindungen mit mehreren Benzolkernen sowie mit kondensierten Benzolkernen sind auf Absorption im Ultraviolett in großer Zahl teilweise schon von Hartley[1]) untersucht worden. Es seien folgende genannt: Naphthalin, Anthrazen, Diphenyl, Dibenzyl, Di- und Triphenylmethan, Phenanthren, Azenaphthen, Fluoren, Chrysen, Hexatrien[2]). Neuerdings haben Baly und Tuck[2]) eingehend die Hydrierungsprodukte des Naphthalins und Anthrazens untersucht und die Resultate im Sinne der S. 316 entwickelten Schwingungstheorie des Benzols zu deuten versucht.

b) Pyridin und seine Substitutionsprodukte.

Pyridin und Homologe sind schon von Hartley[3]) untersucht; die allgemeine Absorption beginnt bei ähnlichen Wellenlängen wie die des Benzols, die Schwingungskurve weist aber nur ein breites Band auf; bei den Homologen liegt der Boden dieses Bandes bei folgenden Schwingungszahlen:

Pyridin	3950
α-Picolin	3875
β-Picolin	3800
Lutidin	3750.

Salzbildung hat wechselnden Effekt; bei Pyridin bleibt das Band an seiner Stelle, bei 2,6-Lutidin tritt Verschiebung gegen Rot ein; in allen Fällen verstärkt aber die Salzbildung die Tiefe des Bandes, was Baker und Baly[4]), die Hartleys Untersuchungen fortsetzten, durch die Annahme erklären, daß durch die Salzbildung die Verbindung mehr einen benzoiden Charakter annähme. Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß durch Einführung von Chloratomen das Absorptionsspektrum des

1) Siehe Kayser, Handb. **3**, 177.

2) Siehe besonders Baly und Tuck, Journ. Chem. Soc. **93**, 1908.

3) Journ. Chem. Soc. **47**, 685, 1885; Hartley und Dobbie, ebenda, **77**, 846, 1900.

4) Ebenda **91**, 1122, 1897.

Pyridins beträchtlich gegen Rot verschoben wird. Die Boden der Bänder befinden sich jetzt bei folgenden Schwingungszahlen (s. auch Fig. 6):

3·4·5-Trichlorpyridin	3650
2·3·4·5-Tetrachlorpyridin	3500
Pentachlorpyridin	3400

Gleichzeitig wird auch die Tiefe der Bänder wesentlich größer. Von Interesse ist die Untersuchung der Pyridone, die zu einer Konstitutionsbestimmung benutzt wurde. Vgl. die analogen Untersuchungen von Hartley beim Isatin [1]).

α-Pyridon besitzt ein Band bei 3300, durch Salzsäure findet ohne Veränderung der Tiefe geringe Verschiebung nach Ultraviolett statt, während Zusatz von Natriumäthylat die Ausdehnung des Bandes ver-

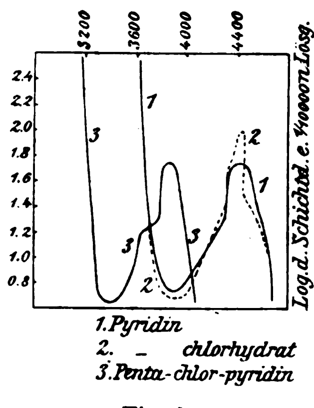


Fig. 6.

ringert. Die Kurve ähnelt der des 1-Methyl-2-Pyridons, woraus für beide Stoffe auf analoge ketonische Konstitution geschlossen wird:

$$CH_3\,N\langle\begin{matrix}CO-CH\\CH=CH\end{matrix}\rangle CH, \qquad HN\langle\begin{matrix}CO-CH\\CH=CH\end{matrix}\rangle CH \text{ (α-Pyridon).}$$

Bei β-Pyridon verschiebt Säure ebenfalls das Band nach Rot unter gleichzeitiger Vergrößerung seiner Tiefe, während Äthylat bei unwesentlicher Veränderung der Tiefe sehr starke Verschiebung nach Rot hervorbringt; wir begegnen hier also ähnlichen Verhältnissen wie bei den Phenolen, weshalb Baker und Baly für β-Pyridon die Hydroxylformel annehmen:

1) Siehe Kayser, Handb. III.

$$N \langle \begin{array}{c} CH\;CH \\ \\ CH\;C(OH) \end{array} \rangle CH \cdot$$

γ-Pyridon besitzt ein Band bei etwa 3900; durch Salzsäure verschwindet dieses, dafür tritt aber in höheren Konzentrationen bei 3100 ein kleineres Band auf, das durch die Anwesenheit einer Karbonylgruppe bewirkt wird. Wegen der Ähnlichkeit der Kurven des γ-Pyridons und Phorons (die Phoronkurve besitzt auch ein Band bei ca. 2900) wird für ersteres die Konstitutionsformel:

$$NH \left\langle \begin{array}{c} CH = CH \\ CH = CH \end{array} \right\rangle CO$$

sehr wahrscheinlich. Ähnliche Kurven gibt γ-Lutidon.

Kollidindikarbonsäureester

$$NH \left\langle \begin{array}{c} CCH_3 : C(CO_2C_2H_5) \\ CCH_3 : C(CO_2C_2H_5) \end{array} \right\rangle CHCH_3$$

zeigt ein sehr tiefes Band bei 2950 [1]; ein ähnliches Band wurde auch bei Citrazinsäure beobachtet. Schließlich soll noch an die alte Hartleysche Beobachtung erinnert werden, daß durch völlige Reduktion des Pyridins zu Piperidin $NH \cdot C_5H_{10}$ auch die selektive Absorption völlig verschwindet [2].

c) Die Konstitution des Benzolkerns; Ansichten von Baly und Collie.

Wie die Untersuchungen von Baly und Desch an Keto-Enol-Tautomeren gezeigt haben, wird die für gewisse derartige Verbindungen charakteristische selektive Absorption durch ein dynamisches Gleichgewicht zweier Formen dieser Stoffe bedingt (siehe S. 319). Ähnliches nehmen Baly und Collie auch für das Benzol an. Sie sehen im Benzolkern ein schwingungsfähiges Gebilde, bei dem in den einzelnen Phasen intramolekularer Bewegung Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen teils verschwinden, teils wieder hergestellt werden. Sie vergleichen das Benzolmolekül mit einem elastischen Ring, der zwischen zwei extremen Lagen hin- und herschwingt, die etwa durch folgende Formel versinnbildlicht werden können.

Jedes Kohlenstoffatom besitzt eine gewisse Residualaffinität, in der Stellung (a) sind 2 und 6, sowie 3 und 5 benachbart und die

1) Vgl. Ley und v. Engelhardt, Berl. Ber. **41**, 299.
2) Vgl. Kayser, Handbuch III. S. 199.

Residualaffinitäten gleichen sich hier aus, während 1 und 4 gewissermaßen ungesättigt sind; in der Stellung (b) sind die Bindungen 3—5 und 2—6 gewissermaßen gerissen, dafür haben sich aber neue Bindungen zwischen 2—3, 5—6 und 1—4 hergestellt.

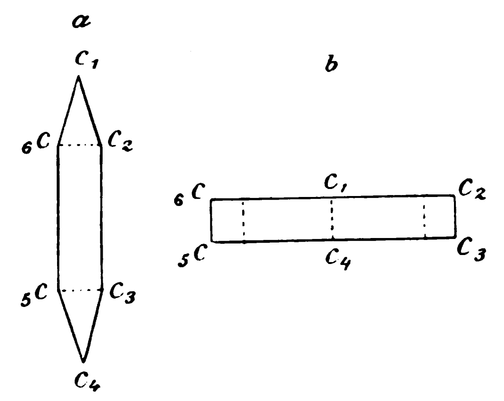
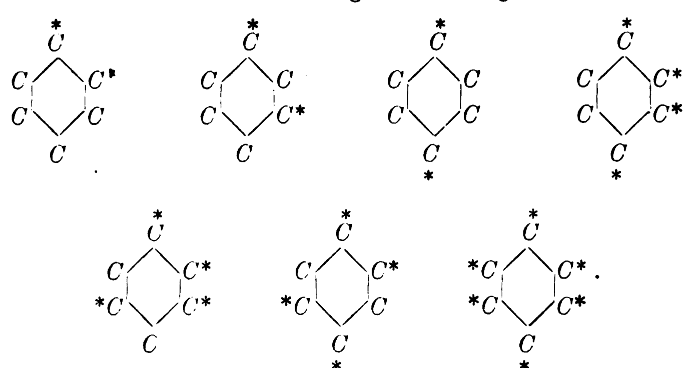


Fig. 6a und 6b.

Wie eine genaue Überlegung zeigt, sind bei diesem Hin- und Herpendeln sieben verschiedene Bindungswechsel möglich:



(Die Sterne sollen die Kohlenstoffatome bezeichnen, die im Bindungswechsel begriffen sind.)

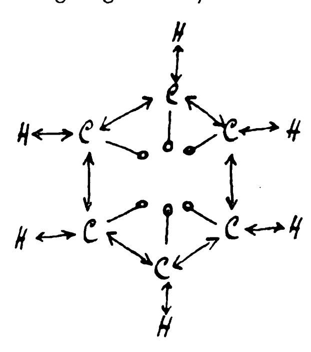
Die Autoren nehmen nun an, daß die sieben einander sehr ähnlichen und dicht gelagerten Absorptionsbanden des Benzols mit jenen Bindungswechseln in Beziehung stehen[1]).

---

1) Nach neueren Untersuchungen aus dem Laboratorium Kaysers, nach denen Benzol und Homologe auch in Lösung mehr als 7 Banden aufweisen, muß allerdings die obige Theorie modifiziert werden.

d) Konstitution des Benzols nach Stark.

Eine andere Theorie der Entstehung der selektiven Absorption des Benzols sowie der selektiven Absorption überhaupt ist von J. Stark[1]) auf Grund der Elektronentheorie entwickelt. Stark unterscheidet je nach der Bindung und Lagerung der negativen Elektronen (Valenzelektronen) auf der positiv geladenen Sphäre des Atoms drei Arten von Valenzelektronen: ungesättigte, gesättigte und gelockerte. 1. ungesättigt ist ein Valenzelektron, wenn es nur an sein eigenes Atom gebunden ist. 2. Vermittelt das Valenzelektron die Bindung zweier Atome, ist es also mit seinen Kraftlinien gleichzeitig an ein anderes Atom gekettet, so wird es als gesättigt bezeichnet. 3. Ist der Fall denkbar, daß das Elektron nicht an ein fremdes Atom gebunden ist, aber durch die Wirkung benachbarter Valenzelektronen von seiner ursprünglichen Stelle auf dem Atom fortgedrängt, „gelockert" ist; diese Art der Bindung bezeichnet Stark als gelockert. Bei der Loslösung eines Elektrons aus dem Molekül und der Wiederanlagerung an dasselbe werden elektromagnetische Wellen ausgesandt, indem die kinetische Energie der Elektronen in elektromagnetische Strahlungsenergie des Äthers verwandelt wird. Mit Hilfe des Planckschen Elementargesetzes, daß die von einem Elektron absorbierte oder emittierte Energie diskontinuierlich mit der Schwingungszahl veränderlich ist, berechnet der Autor eine untere Grenze für die emittierte Wellenlänge; ferner folgt, daß die Gesamtheit der Wellenlängen, welche bei der Wiederanlagerung eines Valenzelektrons emittiert werden können, eine Doppelbande konstituiert, von denen die eine nach Ultrarot, die andere nach Ultraviolett zu abschattiert ist. Eine Rechnung ergibt nun, daß die Moleküle mit gelockerten Valenzelektronen unterhalb 0,5 μ ein Bandenspektrum besitzen und in der Richtung nach Rot abschattiert sind. Zu diesen gehört das Benzol; die sieben Benzolbanden kommen gelockerten Valenzelektronen der Kohlenstoffatome zu, die Stark durch folgendes Symbol bezeichnet: C — o. Daneben wird natürlich die gegenseitige Bindung der C-Atome, sowie diejenige der C- mit H-Atomen durch gesättigte Valenzelektronen: $C \leftrightarrow C$ und $C \leftrightarrow H$ vermittelt, so daß dem Benzol nach Stark beistehende elektroatomistische Konstitution zukommt.



1) Siehe besonders Phys. Zeitschr. 9, 85, 1908.

Auch in den anderen farbigen Verbindungen wie Chinon, Diazetyl u. a., die unterhalb 0,5 μ Bandenspektren geben, sind gelockerte Valenzelektronen des Kohlenstoffs bzw. Sauerstoffs anzunehmen.

Da Stark[1]) seine Ansichten vor kurzem in dieser Zeitschrift ausführlich dargelegt hat, so möge dieser Hinweis auf seine auch für den Organiker wichtige Theorie genügen, durch die bekanntlich auch die Erscheinungen der Ionisierung durch Licht der Fluoreszenz und Absorption genetisch verknüpft werden.

e) Absorption von Keto-Enol-Verbindungen, Entstehung selektiver Absorption nach Baly und Desch.

Die eingangs erwähnte Tatsache, daß aliphatische Verbindungen kontinuierlich absorbieren, bedarf, wie schon angedeutet, einer Einschränkung, indem z. B. manche Ketoverbindungen selektive Absorption aufweisen. Nach den wichtigen Untersuchungen von Baly und Desch[2]) zeigt z. B. Azetessigester $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ allgemeine Absorption (vgl. Fig. 7), während seine Metallderivate, z. B. Natrazetessigester ein deutliches Band geben. Man könnte zunächst vermuten, daß die Entstehung des letzteren mit der Enolisation des Azetessigesters genetisch verknüpft sei, da man aus Brühls[3]) Untersuchungen weiß, daß der reine Ester die Ketoform darstellt, während das Alkalisalz auf den Enoltypus zu beziehen ist:

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOC_2H_5 : CH_3-\underset{\underset{O-Na}{|}}{C}=CH\cdot COOC_2H_5 .$$

Dies ist aber nach Baly und Desch nicht der Fall, da weder die reine Keto- noch die reine Enolform selektiv absorbiert, eine Tatsache, die auf dem Umwege über zwei Derivate dieser Formen gefunden wurde. Denn sowohl β-Äthoxykrotonsäureester (Sauerstoffester):

$$CH_3-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{C}=CH-COOC_2H_5 ,$$

als auch Äthylazetessigester (Kohlenstoffester):

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-COOC_2H_5$$

absorbieren nur kontinuierlich.

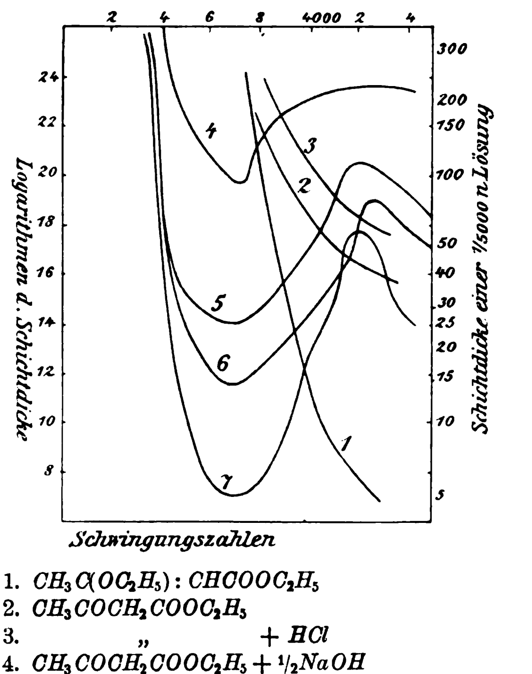
---

1) Band 5, 124.

2) Journ. Chem. Soc. 85, 1029, 1904; 87, 766, 1905; Zeitschr. phys. Chem. 55, 485.

3) Zeitschr. phys. Chem. 50.

Die Absorption des Sauerstoffesters ist in Nr. 1 (Fig. 7) gegeben, der isomere Äthylazetessigester ist unter gleichen Konzentrationsbedingungen so gut wie völlig durchlässig. Die Schlußfolgerung, daß die freien Wasserstoffverbindungen sich hinsichtlich der Absorption gleich verhalten würden, ist deshalb zulässig, weil nach Hartley[1]) sowie Hartley und Dobbie[2]) der Ersatz des Wasserstoffatoms durch niedere



1. $CH_3C(OC_2H_5):CHCOOC_2H_5$
2. $CH_3COCH_2COOC_2H_5$
3. „ $+ HCl$
4. $CH_3COCH_2COOC_2H_5 + {}^1/_2 NaOH$
5. „ $+ 1 NaOH$
6. „ *Al*-Salz
7. „ + überschüss. *NaOH*.

Fig. 7.

Alkylreste den Typus des Absorptionsspektrums nicht ändert. Auch das Gemisch der beiden Äthylester erzeugt keine Bandenabsorption. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß die selektive Absorption nicht durch einen bestimmten, durch seine Formel darstellbaren Zustand des Moleküls verursacht wird, sondern der Existenz eines dynamischen

1) Phil. Trans. I, 1879, **170**, 257.

2) Journ. Chem. Soc. **75**, 640.

Gleichgewichts zwischen zwei in der Lösung befindlichen Formen der Verbindung zuzuschreiben ist.

Gestützt wird diese Auffassung durch die Untersuchung des Einflusses von Säuren und Basen auf den Charakter der Absorptionsstreifen. Nach anderen Untersuchungen, z. B. von Lapworth, ist es wahrscheinlich, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung von Keto- in Enolisomere durch Basen erhöht und durch Säuren verzögert wird. Konform damit ist der spektroskopische Befund, daß Basen eine Erhöhung der Tiefe der Absorptionsstreifen bewirken. Nr. 4, 5 und 7 (Fig. 7) zeigen deutlich, wie durch steigenden Alkalizusatz zum Azetessigester die Tiefe des Bandes beständig zunimmt bis zu einer maximalen Tiefe, die durch weiteren Überschuß an Alkali nicht mehr geändert wird; in allen diesen Fällen wird die spektrale Lage des Bandes nicht wesentlich verschoben; es liegt somit die Annahme nahe, daß der die selektive Absorption bewirkende Bindungswechsel:

$$\underset{\displaystyle O}{\overset{\|}{-C}}-CH_2 \rightleftarrows \underset{\displaystyle O-H}{\overset{|}{-C}}=CH$$

durch Alkalizusatz oder in Form des Alkalisalzes beschleunigt wird.

Die Tiefe des Absorptionsbandes scheint somit ein Maßstab für die Zahl der Moleküle zu sein, die sich im Zustande des Bindungswechsels befinden.

Auch andere Metalle wie Aluminium vermögen den oszillatorischen Bindungswechsel und damit selektive Absorption hervorzurufen, siehe Nr. 6 (Fig. 7). Salzsäure hat auf Azetessigester den entgegengesetzten Einfluß: die Absorption wird nach kürzeren Wellen verschoben.

Ähnliche Resultate wurden mit Azetylazeton gewonnen:

$$CH_3COCH_2COCH_3 \text{ bzw. } CH_3C(OH):CH\cdot CO\cdot CH_3.$$

Hier zeigt auch die Wasserstoffverbindung ein tiefes Band; ein beträchtlicher Prozentsatz der Moleküle muß sich demnach im Zustande gegenseitiger Umwandlung im Sinne obiger Formulierung befinden, was mit einem Befunde von Perkin [1]) in Übereinstimmung steht, nachdem diese Verbindung zu 70 Proz. aus Di-Enol und 30 Proz. aus Mono-Enol besteht.

Wie vorauszusehen, zeigen auch die Metallderivate des Azetylazetons selektive Absorption, es wurden u. a. das *Al*-, *Be*- und *Th*-Derivat untersucht.

1) Journ. Chem. Soc. **61**, 800, 1892.

Von sonstigen Keto-Enol-Tautomeren wurden

Azetbernsteinsäureester: $\begin{array}{l} CH_3CO \cdot CHCOOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_2COOC_2H_5 \end{array}$,

Azetondikarbonsäureester: $\begin{array}{l} CH_2COOC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$,

Benzoylazeton: $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$,

Benzoylessigester: $C_6H_5CO \cdot CH_2COOC_2H_5$,

Benzoylbernsteinester: $\begin{array}{l} C_6H_5CO \cdot CHCOOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_2COOC_2H_5 \end{array}$

untersucht. Letztere drei zeigen auch im freien Zustande selektive Absorption, durch Zusatz von Alkali tritt diese aber in allen Fällen auf.

Von Interesse ist noch der

Äthoxyfumarsäureester: $\begin{array}{l} \quad\quad\quad CH \cdot COOC_2H_5 \\ \quad\quad\quad \| \\ C_2H_5O \cdot C—COOC_2H_5 \end{array}$,

der wie der freie

Oxalessigsäureester: $\begin{array}{l} \quad CH_2 \cdot COOC_2H_5 \\ \quad | \\ O:C—COOC_2H_5 \end{array}$,

lediglich kontinuierlich absorbiert.

In fast allen Fällen liegen die Enden der Bänder zwischen 3400 und 3800 ($1/\lambda$), in einigen wenigen Fällen bei noch längeren Wellen.

f) Absorption von Ketonen und Diketonen.

Nach Untersuchungen von A. W. Stewart und E. C. C. Baly[1]) zeigen auch einfache Ketone vom Typus des Azetons selektive Absorption. Es ist möglich, daß es sich dabei um eine ähnliche Tautomerie handelt wie bei den Keto-Enol-Verbindungen, jedenfalls liegen feinere Störungen innerhalb der Gruppe $—CH_2—CO—$ vor, die strukturchemisch noch nicht in befriedigender Weise zum Ausdruck gebracht werden können. Die Nachbarstellung gewisser Atome zur Karbonylgruppe machen diese besonders reaktionsfähig „naszent“; es ist nun sehr bemerkenswert, daß die Tiefe der Absorptionsbänder bei den einfachen Ketonen in ähnlicher Weise abnimmt, wie die Reaktionsfähigkeit

1) Journ. Chem. Soc. 84, 489, 1906.

der Karbonylgruppe des Ketons kleiner wird, was sich z. B. bei der Oximbildung zeigt[1]):

	p
Azeton	49,7
Methyläthylketon	39,2
Methylisopropylketon	31,5

p = proz. Ausbeute an Oxim nach 20 Minuten.

Die Lage der Ketonbänder ist ähnlich wie die der Verbindungen mit wirklicher Keto-Enol-Tautomerie (siehe Fig. 8—11).

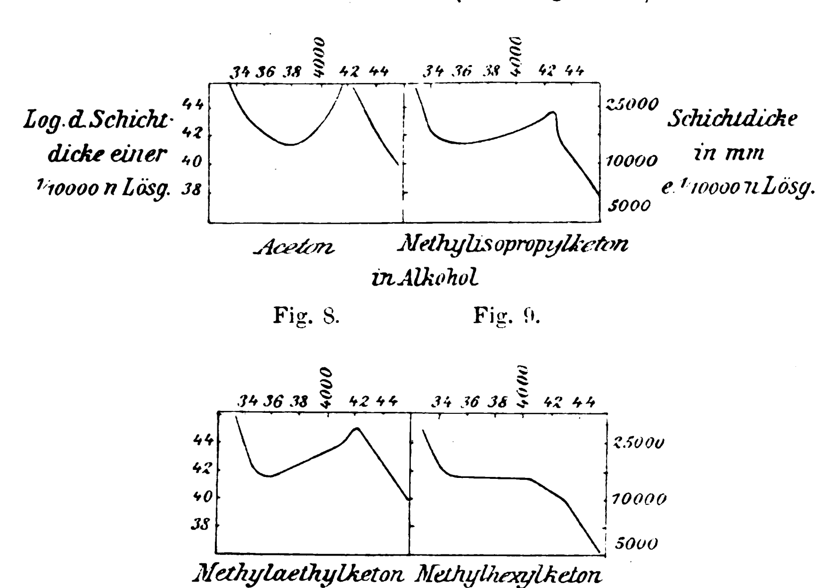


Fig. 8. Fig. 9.

Fig. 10. Fig. 11.

Azetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (Fig. 4) zeigt nur eine Andeutung eines Bandes; was nur infolge der Nachbarstellung der Phenylgruppe erklärt werden kann. Sowohl diese wie die Karbonylgruppen enthalten Residualaffinitäten, die sich gegenseitig teilweise absättigen, wodurch sich der „naszente" Zustand der Karbonylgruppen nicht völlig ausbilden kann, im Einklang damit steht eine auffällig geringe Reaktionsfähigkeit dieses Ketons z. B. gegen Bisulfit. (Über Residualaffinitäten und ihre Beeinflussung der Absorption siehe auch Kap. XII.)

1) Vgl. Lapworth, Journ. Chem. Soc. **85**, 32, 1904; **81**, 1503, 1902.

Baly und Stewart glauben, daß manche abnormen Reaktionen, die bisher mit Hilfe der sog. Theorie der sterischen Hinderungen erklärt wurden, sich bisweilen einfacher unter der Annahme einer Tautomerie (etwa im Sinne der Keto-Enol-Tautomerie bei den Ketonen) deuten lassen.

Verschieden von den Verbindungen mit der Atomgruppierung $-CO \cdot CH_2-$ absorbieren nach Stewart und Baly Stoffe mit Nachbarstellung zweier Karbonylgruppen: $-CO \cdot CO-$. So zeigt schon Brenztraubensäureester $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot OC_2H_5$ das Absorptionsband bei ganz anderen Schichtdicken und Wellenlängen (3100 [$1/\lambda$] bei 50 bis 23 mm $^1/_{10}$ n-Lösung) wie β-Diketoverbindungen (Azetylazeton usw.).

Noch deutlicher tritt der Unterschied bei den wahren α-Diketonen in die Erscheinung; bei diesen Verbindungen bewirkt die Nachbarstellung der beiden Karbonylgruppen Absorption bei noch längeren Wellen, so daß diese ins Sichtbare rückt und die Stoffe gelb erscheinen. Baly und Stewart, denen man eine eingehende Untersuchung der α-Diketone und Chinone verdankt[1], machen für die Entstehung dieser selektiven Absorption bei längeren Wellen ebenfalls einen oszillatorischen Vorgang verantwortlich, der sich im wesentlichen zwischen den Residualaffinitäten der beiden benachbarten Karbonylgruppen abspielt und den sie durch folgende Formulierung plausibel machen:

$$\begin{matrix} -C=O \\ | \\ -C=O \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} -C-O \\ \| \quad | \\ -C-O \end{matrix}$$

(Isorropesis).

Fig. 12 zeigt die Schwingungskurve des Diazetyls mit dem Isorropesisbande bei 2400. Azenaphthenchinon I und Phenanthrenchinon II,

I $CO-CO$ $CO\ CO$ II

zwei andere Beispiele von α-Diketonen zeigen das isorropische Band bei den Schwingungszahlen 2000 bzw. 2400; außerdem zeigt ersteres noch ein Band bei 3300, letzteres noch zwei Bände bei 3100 und 3900. Auch Isatin:

$$C_6H_4 \langle \begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix} \rangle CO$$

1) Journ. Chem. Soc. 89, 502, 1906.

besitzt das isorropische Band, dessen Kopf, wie schon Hartley[1]) ermittelte, bei 2400 liegt.

Ein interessantes Verhalten weist Benzil (Nr. 3, Fig. 12) auf, das bei etwa 2500 einen deutlichen Knick in der Absorptionskurve hat, der zweifellos ein äußerst flaches Band repräsentiert. Wie im Falle des Azetophenons erklärt sich diese Tatsache wohl dadurch, daß die Residualaffinitäten der beiden Benzolringe die der beiden Karbonylgruppen teilweise paralysieren, was wir vorläufig durch folgende Formel zur Darstellung bringen wollen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_5 \end{array}$$

Infolgedessen kann die Isorropesis zwischen den beiden Karbonylgruppen nur unvollständig oder gedämpft zum Ausdruck kommen. Außerdem besitzt Benzil noch ein breites Band zwischen 3700 und 4300, das durch den Benzolkern bedingt wird, dessen Schwingungen ebenfalls infolge des Einflusses der Karbonylgruppen nur gedämpft auftreten. Im Einklang steht die Tatsache, daß die Reaktionsfähigkeit der Karbonylgruppen gering ist[2]).

g) Absorption der Chinone.

Auch die stark farbigen Chinone, z. B. Benzochinon, weisen das isorropische Band ($C_6H_4O_2$: 2480) auf; hier wird der Vorgang in folgender Weise interpretiert:

$$\begin{array}{c} C\cdots O \\ C \diagup\!\!\diagdown C \\ C \diagdown\!\!\diagup C \\ C-O \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} C=O \\ C \diagup\!\!\diagdown C \\ C \diagdown\!\!\diagup C \\ C=O \end{array}$$

Nr. 4, Fig. 12 zeigt die Schwingungskurve des Chinons, das wie die anderen von Baly unsersuchten Stoffe in Alkohol gelöst war; die wäßrige Lösung gibt ein anderes Spektrum[3]). Außer Benzochinon werden noch folgende Chinone mit ganz analogen Resultaten untersucht:

Toluchinon: $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{array}{l} :O \\ :O \end{array}$ p-Xylochinon: $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$

Thymochinon: $p\text{-}\begin{array}{c} CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} C_6H_2 \begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$

---

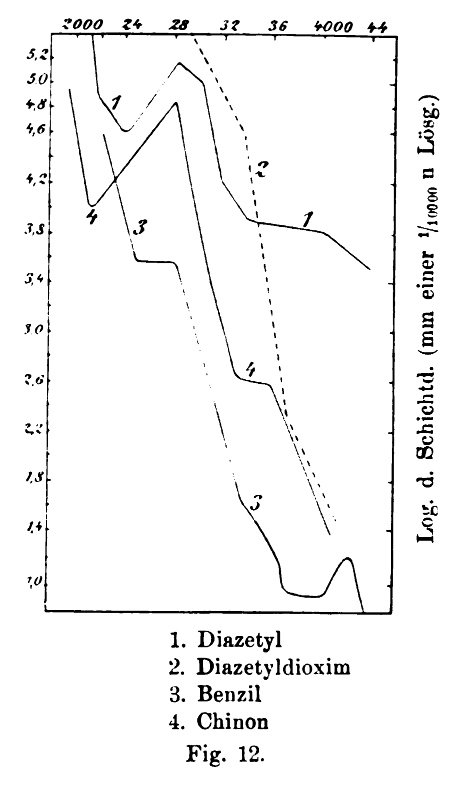
1) Hartley und Dobbie, Journ. Chem. Soc. 75, 640, 1899.
2) Petrenko-Kritschenko.
3) Hartley, Dobbie und Lander, Brit. Assoc. Report 1903, 126.

α-Naphtochinon: $C_6H_4 : C_4H_2 \langle {O \atop O}$

Anthrachinon: $C_6H_4 : {CO \atop CO} : C_6H_4$.

Alle diese Stoffe verdanken ihre Farbe übereinstimmend dem isorropischen Vorgang.

Auch bei den Chinonen zeigt sich nach **Stewart** und **Baly**[1]) deutlich eine Beziehung zwischen der Ausdehnung des isorropischen



1. Diazetyl
2. Diazetyldioxim
3. Benzil
4. Chinon

Fig. 12.

Bandes und der chemischen Reaktionsfähigkeit. Wie **Kehrmann**[2]) fand, verhalten sich die verschieden substituierten Chinone hinsichtlich mancher Reaktionen, z. B. der Oximbildung, verschieden, so geben z. B. di- und trisubstituierte Chinone:

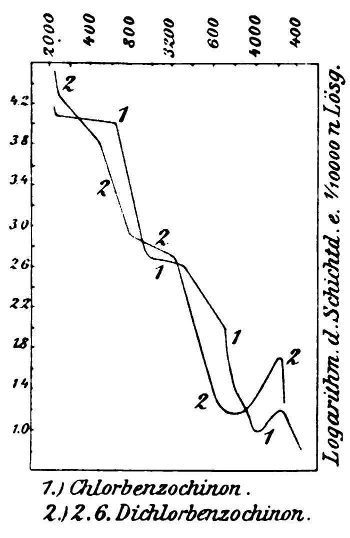
---

1) Berl. Ber. **21**, 3315; Journ. f. prakt. Chem. **39**, 399; **40**, 257.

2) Journ. Chem. Soc. **89**, 618, 1906.

CO, R R, CO (Ring) und CO, R R R, CO (Ring) nur Monoxime: CNOH, R R R, CO (Ring),

während tetrasubstituierte Chinone überhaupt zur Bildung von Oximen nicht fähig sind, Reaktionen, die mit Hilfe des Bildes von der sterischen Hinderung plausibel gemacht wurden. Diese Verschiedenheiten prägen sich nun auch deutlich in den Schwingungskurven der substituierten Chinone aus. Im Chlorbenzochinon (siehe Fig. 13) ist das isorropische



1.) Chlorbenzochinon.
2.) 2.6. Dichlorbenzochinon.

Fig. 13.

Band zu einer schwach geneigten Linie (zwischen $1/\lambda = 2000$ und 2600) zusammengeschrumpft, beim 2,6-Dichlorbenzochinon ist nur noch eine Andeutung eines Knickes in der gleichen Spektralregion zu sehen und beim ebenfalls untersuchten Trichlorbenzochinon und Trichlortoluchinon ist nur kontinuierliche Absorption vorhanden. In demselben Maße wie das Chinonband verschwindet, tritt aber in der Region (ca. 3700—4200) das benzoide Band deutlicher hervor, wie die Fig. 13 erkennen läßt. Durch die Substitution tritt der chinoide Charakter gegenüber dem benzoiden zurück (die Isorropesis wird verlangsamt) und zwar haben hier Halogenatome entsprechend ihrem mehr ungesättigten Charakter einen stärkeren Effekt als Methyle. Verfasser

versuchen, diese Änderungen unter der Annahme bestimmter Schwingungen des Sechskohlenstoffringes und unter Hinzuziehung ihrer Hypothese der „naszenten" Karbonylgruppe plausibel zu machen.

Außer den schon genannten Chinonen wurden noch folgende auf ihr Absorptionsspektrum untersucht:

Trichlortoluchinon: $Cl_3(CH_3)C_6\langle{}^{O}_{O}$,

Brombenzochinon: $BrH_3C_6\langle{}^{O}_{O}$,

Dichlor- und Dibromthymochinon: $\begin{matrix} CH_3 \cdot X \cdot \\ C_3H_7 \cdot X \cdot \end{matrix} C_6 \langle{}^{O}_{O}$.

h) Derivate der Ketone und Diketone.

Baly hat in Gemeinschaft mit Marsden und Stewart[1]) ferner gewisse von den Diketonen sich ableitenden Oximidoverbindungen spektroskopisch untersucht, die schon früher von Hantzsch[2]) unter dem Gesichtspunkte der Pseudosäurentheorie untersucht worden sind. Die Dioxime:

$$\begin{matrix} R \cdot C & — & C \cdot R \\ \| & & \| \\ HON & & NOH \end{matrix},$$

z. B. Diazetyldioxim (Nr. 2 Fig. 12) sind farblos und zeigen nur kontinuierliche Absorption. Die Monoxime

$$\begin{matrix} R \cdot C & — & C — R \\ \| & & \| \\ O & & NOH \end{matrix}$$

und verwandten Verbindungen sind in neutraler Lösung farblos und absorbieren sämtlich kontinuierlich; ihre alkalischen Lösungen sind jedoch gelb. Die Schwingungskurve dieser Lösungen, z. B. des Natriumsalzes des Isonitrosomalonesters: $C_2H_5OOCC(NOH)COOC_2H_5$ zeigt zunächst ein Band im Ultraviolett, bei etwa 3500. Verfasser glauben, daß dieses Band durch eine isodynamische Isomerie ähnlicher Art wie beim Natrazetessigester ausgelöst wird und formulieren den Vorgang in folgender Weise:

$$\underset{a}{\begin{matrix} C_2H_5O_2C \cdot C \cdot CO_2C_2H_5 \\ \| \\ NONa \end{matrix}} \rightleftarrows \underset{b}{\begin{matrix} C_2H_5O_2C \cdot C \cdot Na \cdot CO_2C_2H_5 \\ | \\ N{=}O \end{matrix}}.$$

1) Journ. Chem. Soc. 89, 966, 1906.

2) Vgl. Kap. VI.

Während sich das Molekül im Zustand *a* befindet, spielt sich noch ein isorropischer Vorgang zwischen den Residualaffinitäten des Stickstoffatoms der *NONa*-Gruppe und der Karbonylgruppe ab; dieser Vorgang:

$$\begin{array}{c} -C-C \\ \| \quad \| \\ O \quad N-ONa \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{c} -C=C \\ | \quad | \\ O-N-ONa \end{array}$$

bewirkt wie bei den Diketoverbindungen Absorption im Blau und bedingt daher die gelbe Farbe der alkalischen Lösungen.

Es wurden folgende Verbindungen sowohl in neutraler, als auch in alkalischer Lösung untersucht:

Isonitrosoazeton:	$CH(NOH)\cdot CO\cdot CH_3$,
Isonitrosomethylazeton:	$CH_3C(NOH)\cdot CO\cdot CH_3$,
Isonitrosoazetessigester:	$CH_3\cdot CO\cdot C(NOH)COOC_2H_5$,
Isonitrosoazetylazeton:	
Isonitrosoessigsäure:	$H\cdot C(NOH)COOH$,
Isonitrosomalonester:	$COOC_2H_5C(NOH)CO\cdot OC_2H_5$,
Isonitrosokampfer:	$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ \vert \\ C{:}NOH \end{array}\right.$.

Ferner studierten Baly und W. B. Tuck[1]) Phenylhydrazone einfacher Aldehyde und Ketone. Die Phenylhydrazone des Azetaldehyds, Propylaldehyds, Azetons, Diäthylketons, Azetophenons gehen durch Belichtung unter Farbänderung in die isomeren Azokörper über

$$C_6H_5NH\cdot N{:}\,C(CH_3)_2 \longrightarrow C_6H_5\cdot N{:}\,N\cdot CH(CH_3)_2 .$$

Die Phenylmethylhydrazone, z. B. $C_6H_5NCH_3\cdot N{:}\,C\cdot H\cdot CH_3$, sind lichtbeständig, da eine analoge Umlagerung ausgeschlossen ist. Die auf spektroskopischem Wege elegant nachweisbare Umwandlung wird durch Essigsäure verzögert. Ganz analog verhalten sich substituierte Hydrazone, z. B. Azetaldehyd-p-Bromphenylhydrazon,

$$BrC_6H_4NH\cdot N{:}\,CH\cdot CH_3 ,$$

dessen farblose Lösung in Alkohol bei Belichtung gelb wird und nun in die entsprechende Azoverbindung übergegangen ist.

Außerdem wurden noch Phenylhydrazin, Phenylmethylhydrazin und Bromphenylhydrazin in neutraler und saurer Lösung untersucht. Über Nitrophenylhydrazine siehe S. 322.

Baly hat dann in Gemeinschaft mit Tuck, Marsden und Gazdar[2]) die Untersuchungen auf Hydrazone und Osazone von Diketonen:

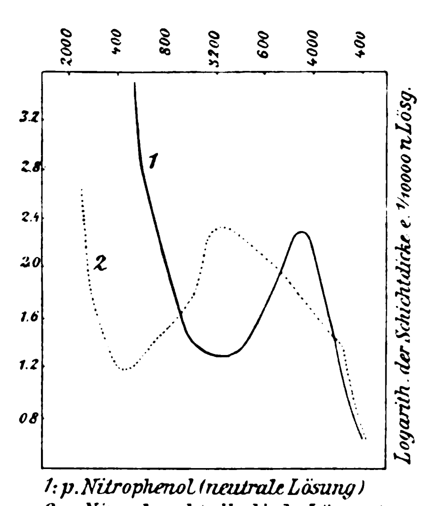
1) Journ. Chem. Soc. **89**, 982, 1906.
2) Journ. Chem. Soc. **91**, 1572, 1907.

$$\begin{array}{ccc} R\cdot C:N\cdot NHC_6H_5 & & R\cdot C:O \\ | & \text{und} & | \\ R\cdot C:N\cdot NHC_6H_5 & & R\cdot C:N\cdot NHC_6H_5 \end{array}$$

ausgedehnt.

i) Nitroaniline und Nitrophenole als Chinoide.

Eine wichtige Konsequenz, die Baly[1]) aus seinen Untersuchungen zog, ist der spektroskopische Nachweis, daß auch Nitraniline und Nitrophenole unter gewissen Bedingungen chinoid konstituiert sind; zu dem gleichen Resultate gelangte bekanntlich auch Hantzsch auf rein chemischem Wege (vgl. S. 343). Die gleiche Ansicht ist übrigens schon früher von Armstrong[2]) ausgesprochen.



1: p. Nitrophenol (neutrale Lösung)
2. p. Nitrophenol (alkalische Lösung)

Fig. 14.

Alle drei Nitroaniline sind intensiv gelb und zeigen bei ähnlichen Wellenlängen wie die Chinone und Diketone ein isorropisches Band. Die Lösungen in Salzsäure sind völlig farblos und absorbieren kontinuierlich ähnlich wie Nitrobenzol. Während diese somit benzoid konstituiert sind, sind die freien Nitraniline chinoid und es wird folgende Isorropesis angenommen (vgl. Fig. 15):

1) Baly, Edwards und Stewart, Journ. Chem. Soc. 89, 514.

2) Chem. Soc. 8, 101, 1892.

Ähnliches ist bei den Nitrophenolen der Fall; durch Zusatz von Alkali wird der Charakter der Schwingungskurve wesentlich geändert,

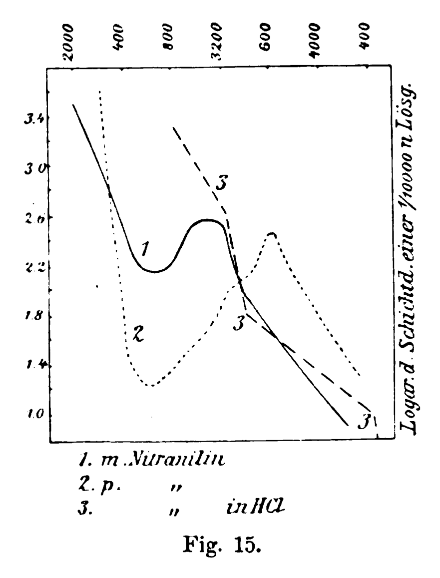
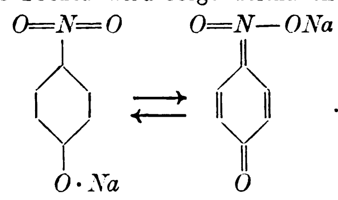


Fig. 15.

was am deutlichsten in der *o*- und *m*-Reihe zum Ausdruck kommt aber die Umwandlung auch in der *p*-Reihe erkennen läßt. Die Kurve des *p*-Nitrophenols in neutraler (alkoholischer) Lösung ist beinahe identisch mit der des ebenfalls farblosen Nitroanisols: $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot NO_2$.

Der isorropische Prozeß wird folgendermaßen formuliert:



Da die *m*-Nitroverbindungen sowohl in der Anilin-, als auch in der Phenolreihe sich analog verhalten wie die anderen Isomeren, wird folgerichtig auf die Existenz von Derivaten der *m*-Chinone geschlossen, deren Muttersubstanz bisher vergeblich zu isolieren versucht wurde. Auch bei Nitrosophenolnatrium wird auf Grund der Schwingungskurve und in Übereinstimmung mit chemischen Tatsachen chinoide Konstitution angenommen. Aus den Absorptionskurven schließen Baly und Tuck[1]) weiter, daß auch die Phenylhydrazone der drei Nitrobenzoaldehyde teilweise oder vollständig in chinoider Form:

$$\begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!>\!N : C_6H_4 : N \cdot NHC_6H_5$$

existieren und daß das gleiche von *p*-Nitrophenylhydrazin selbst und seinem Azetonkondensationsprodukt gilt, entsprechend den Formeln:

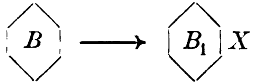
$$\begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!>\!N : C_6H_4 : N \cdot NH_2 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} HO \\ O \end{matrix}\!\!>\!N : C_6H_4 : N \cdot N : C(CH_3)_2 .$$

VII. Erweiterung der Auxochromtheorie.

Bei dem heutigen Stande der Strukturchemie scheint die in ihren Grundzügen skizzierte Auxochromtheorie, speziell bei konstitutiv unveränderlichen Verbindungen, in vielen Fällen die einfachste Darstellungsform der beobachteten Tatsachen zuzulassen; bei konstitutiv veränderlichen, z. B. tautomer reagierenden Stoffen wird die Auxochromtheorie in ihrer ursprünglichen Form in manchen Fällen der schon kurz berührten und im nächsten Kapitel eingehender zu entwickelnden Umlagerungstheorie Platz machen müssen. Aber auch bei nicht tautomerisierbaren Gebilden bleibt die Auxochromtheorie die Antwort auf viele Fragen schuldig. Hierzu gehört z. B. die Thatsache, daß das deutlich gelbe Nitronaphthalin durch Einführung einer zweiten Nitrogruppe, also nach bisheriger Anschauung einer farbvertiefenden Gruppe, fast farblos wird. Es ist deshalb von Interesse, daß H. Kauffmann eine Erweiterung der Auxochromtheorie angestrebt hat, speziell bei solchen Verbindungen, die Auxochrom und Chromophor in Verbindung mit einem Benzolring enthalten, und die, wie bekannt, in dieser Vereinigung besonders häufig zur Farbigkeit Veranlassung geben. Es liegt nun, besonders mit Rücksicht auf die Untersuchungen A. v. Baeyers über die Konstitution des Benzols, die Annahme nahe,

1) Journ. Chem. Soc. 89, 982, 1906.

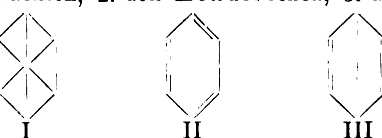
daß der Benzolring bei Einführung gewisser Gruppen seinen Zustand ändert:



und daß mit dieser Änderung auch eine solche der Lichtabsorption verbunden ist, eine Annahme, die diskutabel erscheint, wenn man berücksichtigt, daß Benzol an sich farbig ist. Anhaltspunkte für diese Anschauung von verschiedenen „Zuständen des Benzolringes“ gaben Untersuchungen über das Leuchten von Benzolderivaten unter dem Einfluß von Teslaströmen und Radiumstrahlen, die von Kauffmann[1]) angestellt sind, und die u. a. folgende Resultate ergeben haben:

1. Dämpfe farbiger Benzolderivate leuchten nicht.
2. Auxochrome rufen Leuchten hervor oder verstärken dasselbe je nach Maßgabe der auxochromen Eigenschaft.
3. Chromophore wirken dem Leuchten entgegen.
4. Hypsochromwirkende Radikale $CH_3CO—C_6H_5CO—$ schwächen das Leuchten.

Parallel mit der Eigenschaft zu lumineszieren geht das magnetooptische Verhalten der Stoffe, das hier durch die sogenannte magnetooptische Anomalie gemessen wird, d. h. die Differenz zwischen der beobachteten und berechneten magnetischen Molekularrotation (Perkin). Stoffe, die hohe Werte der magnetooptischen Anomalie aufweisen, haben die Eigenschaft zu lumineszieren und im allgemeinen auch zu fluoreszieren. Die Zustandsänderung des Benzolringes wird mit den Hilfsmitteln der Strukturchemie, am einfachsten durch eine Lagenänderung der einfachen und doppelten Bindungen, zum Ausdruck gebracht. In Anlehnung an A. v. Baeyer unterscheidet Kauffmann für das Benzol drei Grenzzustände: 1. den durch die Diagonalformel zum Ausdruck gebrachten, 2. den Kekuléschen, 3. den Dewarschen[2])



Im Zustande I, der den aliphatischen Charakter symbolisieren soll, befinden sich Stoffe mit stark negativen Substituenten wie

1) Ztschr. phys. Chem. **50**, 350; Berl. Ber. **37**, 2941 und folgende Jahrgänge; ferner „die Auxochrome“, Ahrens' Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge.

2) Berl. Ber. **33**, 1725; **34**, 682; **35**, 3668; Ztschr. phys. Chem. **55**, 547.

$C_6H_4(NO_2)CO_2H$. Da hier eigentliche Doppelbindungen fehlen, so wirkt dieser Zustand auch für die Farbgebung ungünstig. Der zweite Grenzzustand, den aromatischen Charakter darstellend, ist z. B. in den Phenolen fixiert. Da in diesem die Doppelbindungen am dichtesten verteilt sind, so ist dieser Zustand besonders zur Hervorrufung von Farbe geeignet. Im dritten Grenzzustande, der der Dewarschen Formel entspricht, befindet sich der Benzolring z. B. im Anilin, *p*-Phenylendiamin usw., auch scheinbar in einigen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin und Anthrazen, d. h. Stoffen, die zur Bildung chinonartiger Stoffe (z. B. durch Oxydationsreaktionen) prädestiniert sind. Da die Zahl der Doppelbindungen geringer ist als bei II, so wird auch das Aufkommen von Farbe weniger begünstigt als im zweiten Grenzzustande. Nach Kauffmann ist der Dewarsche Zustand dadurch nachweisbar, daß die Dämpfe der in diesem Zustande befindlichen Stoffe unter dem Einfluß von Teslaströmen violett leuchten, und die Stoffe gleichzeitig hohe Werte der magneto-optischen Anomalie aufweisen.

Denken wir uns nun irgendeine Benzolverbindung, die sich je nach der Natur der chromogenen Gruppe in einem der drei Zustände oder, allgemeiner, in einem dazwischen liegenden Zustande befindet, so wird nach Einführung einer neuen Gruppe der Benzolring als empfindliches Gebilde mit einer Verschiebung seines jeweiligen Zustandes reagieren. Auxochrome Gruppen sind dadurch charakterisiert, daß sie der Zustand des Benzolringes derart verändern, daß ein Maximum von Doppelbindungen erzielt wird. Nach der Stärke ihrer Wirkungen teilt Kauffmann die Gruppen in folgende Reihe ein:

$OCOCH_3$	OCH_3	$NHCOCH_3$	NH_2
— 0,26	+ 1,46	1,95	8,82
	$C(CH_3)_2$	$N(C_2H_5)_2$	
	8,59	8,82	

Die zustandsverschiebende Wirkung der Alkoxylgruppen ist somit nicht bedeutend, während die zweifach substituierten Aminogruppen die stärksten Wirkungen äußern. Die Zahlen bedeuten die an den betreffenden Benzolderivaten $C_6H_5OCOCH_3$, $C_6H_5OCH_3$ usw. gemessenen Zahlen der magnetooptischen Anomalie.

Angliederung von Ringen an den Benzolkern übt denselben farbvertiefenden Einfluß aus wie Auxochrome, was z. B. direkt aus den Zahlen der magnetooptischen Anomalie folgt, deshalb geben z. B. Diphenyl nahezu farblose, die höher molekularen Kohlenwasserstoffe, wie Pyren und Chrysen, gelbe Nitrokörper.

Von Einfluß auf die Verschiebung des Benzolzustandes ist ferner die Stellung der Auxochrome untereinander, was **Kauffmann**[1]) in seinem sogenannten **Verteilungssatz der Auxochrome** zum Ausdruck bringt. Die Auxochrome (in den folgenden Beispielen die OCH_3-Gruppen) unterstützen sich in p-Stellung: Nitrohydrochinondimethyläther (I)

OCH_3, NO_2, OCH_3 — I

OCH_3, NO_2, OCH_3 — II

ist stark gelb (im festen Zustande). Nitroresorzindimethyläther (II) gelblichweiß. Außerdem ist die Art des Chromophors von Einfluß. 4-Nitroveratrol (III) ist blaßgelb

OCH_3, OCH_3, NO_2 — III

OCH_3, OCH_3, NO_2 — IV

3-Nitroveratrol (IV) fast farblos. Für das Zustandekommen der Farbe treten nach **Kauffmann** dieselben begünstigenden und hindernden Einflüsse zutage wie bei der Fluoreszenz[2]).

Auxochrome und Chromophore sind, wie schon früher hervorgehoben wurde, ungesättigte Gruppen, die noch bestimmte Beträge von Partialvalenz zu betätigen vermögen. So sind beim Nitrohydrochinonäther sowohl am Benzolkern als auch an den Methoxylgruppen (Auxochromen) und der Nitrogruppe (Chromophor) Residualaffinitäten wirksam, die im Sinne der Elektronentheorie als Kraftliniensysteme zu deuten sind:

OCH_3, NO_2, OCH_3

1) Berl. Ber. **39**, 2722.

2) Näheres siehe **Kauffmann**, Fluoreszenz und chemische Konstitution, **Ahrens'** Sammlung XI; **Ley**, Ztschr. f. angew. Chem. 1908, 2027.

Es scheint a priori der Satz plausibel, daß die Wirkung eines Chromophors und Auxochroms um so größer ist, je mehr Partialvalenz zu einer Bindung an den Benzolkern beansprucht wird. Nun werden die vom Auxochrom und Chromophor ausgehenden Kraftlinien auch vom Medium, in dem sich der Stoff befindet, beeinflußt, und zwar werden sich dissoziierende und nichtdissoziierende Medien hinsichtlich der Beeinflussung der Kraftliniensysteme verschieden verhalten, da im ersten Falle die Moleküle des Lösungsmittels Kraftlinien von dem gelösten Stoff an sich ziehen, im zweiten Falle diese Wirkung ausbleibt. Durch diese Beeinflussungen werden sich aber auch die Valenzbeträge ändern, die an den Auxochromen und Chromophoren disponibel sind, es wird zugleich eine Zustandsänderung im Benzolring und damit Farbwechsel eintreten. Kauffmann versucht so die Farbänderung des Nitrohydrochinonäthers und ähnlicher farbiger Stoffe durch Änderung der Lösungsmittel zu erklären (vgl. S. 304).

Kauffmann[1]) macht ferner die für die Systematik zweckmäßige Einteilung der Chromophore in selbständige und unselbständige. Letztere rufen für sich allein noch keine Farbe hervor (z. B. $CH{=}CH$- und $C{=}O$-Gruppen), sondern erst wenn sie mit anderen Gruppen unmittelbar verkettet sind (wie $CH{:}CH$ und $C{:}O$ in den Chinonen). Die selbständigen Chromophore bedingen schon für sich allein ohne Verkettung mit anderen Chromophoren das Auftreten von Farbe; zu diesen Chromophoren gehört z. B. die Azogruppe, ferner die Nitrosogruppe.

In ähnlicher Weise wie die Molekularrotation bei aromatischen Verbindungen infolge der Gegenwart von Auxochromen eine erhebliche Steigerung erleidet (magnetooptische Anomalie) erfährt auch die Molekularrefraktion durch die gleichen Umstände eine Steigerung, wodurch sich eine weitere Charakteristik der Auxochrome schaffen läßt[2]).

VIII. Farbverhältnisse bei Salzbildung.

a) Farbkonstanz bei koordinativ gesättigten Verbindungen.

Alle farbveränderlichen Stoffe, seien es anorganische wie Jod, farbige Salze wie Kupferchlorid, oder organische wie Azobenzol, Chinone, Nitroverbindungen sind ungesättigte Stoffe mit Elementen oder Atom-

1) Vgl. Kauffmann, Die Auxochrome, S. 54—62; vgl. Schröder, Ztzchr. phys. Chem.

2) Berl. Ber. **40**, 2341.

gruppen, die noch Restbeträge von Valenz enthalten, vermöge deren sie imstande sind, andere Verbindungen, z. B. Moleküle des Lösungsmittels, zu addieren oder mit gleichen Molekülen zu Autokomplexen sich zu vereinigen. Bei derartigen Vorgängen ändert sich aber erfahrungsgemäß die Farbe in geringerem oder stärkerem Grade:

$$CuSO_4 \longrightarrow Cu(4H_2O)SO_4$$
weiß — blau

$$CuCl_2 2H_2O \qquad Cu(CuCl_4 2H_2O)$$
blau — grün.

Im Gegensatz zu diesen ungesättigten Verbindungen sind, worauf Hantzsch[1]) hingewiesen hat, die im Sinne von A. Werners Theorie koordinativ gesättigten Verbindungen keiner oder nur äußerst geringer Farbänderungen unterworfen und zwar bei allen Reaktionen und unter allen Umständen, bei denen der koordinativ gesättigte Komplex chemisch nicht verändert wird. So ist nach Ostwald die Farbe der Permanganate MnO_4Me unabhängig von der Natur des farblosen Metalls Me, desgleichen die der Chromate und Bichromate, die Lichtabsorption der Kuprammonsalze $Cu(4NH_3)X_2$ unabhängig von dem farblosen Anion X. Andererseits bringen häufig geringe Veränderungen innerhalb eines Komplexes sehr beträchtliche Farbänderungen hervor, wie besonders die Untersuchungen Jörgensens und Werners gezeigt haben:

$$Co(6NH_3)X_3 \qquad (Co5NH_3(H_2O))X_3$$
gelb — rot.

Nach Hantzsch ist der optisch unveränderliche Bestandteil der farbigen Elektrolyte der Komplex, d. h. nach Werner das Metall samt seinen meist vier oder sechs durch Nebenvalenzen gebundenen Gruppen. Bei Unveränderlichkeit des entweder als Anion oder Kation fungierenden Komplexes und Farblosigkeit des anderen Ions wird, wie in mehreren Fällen durch Messung des Absorptionsspektrums sowie der Extinktion nachgewiesen wird, das Absorptionsspektrum weder durch Lösungsmittel, noch durch Ionisierung, noch durch Temperaturveränderung und Salzbildung geändert. Optisch unveränderlich sind z. B. folgende Komplexe:

$$\left(\begin{matrix}O\cdot & & \cdot O\\ & Mn & \\ O\cdot & & \cdot O\end{matrix}\right)' \quad \left(\begin{matrix}O\cdot & & \cdot O\\ & Cr & \\ O\cdot & & \cdot O\end{matrix}\right)'' \quad \left(\begin{matrix} & O & & O & \\ O\cdot & \dot{C}r & \cdot O\cdot & \dot{C}r & \cdot O\\ & O & & O & \end{matrix}\right)''$$

1) Berl. Ber. **41**, 1216; vgl. besonders Donnan, Ztschr. phys. Chem.; siehe ferner Hantzsch u. Clark, Ztschr. f. phys. Chem. **63**, 367; Hantzsch u. Robertson, Berl. Ber. **42**, 2135.

$$\left(\begin{matrix} Cl\,. & \overset{Cl}{\dot{}} & .\,Cl \\ & Pt & \\ Cl\,\cdot & \underset{Cl}{\dot{}} & \cdot\,Cl \end{matrix}\right)'' \qquad \left(\begin{matrix} NH_3\,. & & .\,NH_3 \\ & Cu & \\ NH_3\,\cdot & & \cdot\,NH_3 \end{matrix}\right)^{\cdot\cdot}$$

Aus diesen Untersuchungen folgt somit u. a., daß die Farbe durch den bloßen Vorgang der Ionisation nicht geändert wird, worauf übrigens schon früher von Kayser[1]) hingewiesen und zu welchem Schluß neuerdings auch Stark bei seinen Untersuchungen gekommen ist[2]).

b) Farbveränderlichkeit.

Im Gegensatz zu den soeben kurz behandelten anorganischen koordinativ gesättigten Verbindungen dürfte die Mehrzahl der organischen Stoffe als ungesättigt zu betrachten sein, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß wir noch durchaus keine Methode kennen, den Grad des Gesättigtseins mit Sicherheit zu ermitteln.

Wir werden deshalb bei chemischen Eingriffen auf organische Verbindungen, z. B. bei der Salzbildung, stets eine mehr oder weniger große Veränderung der Farbe erwarten. Hier werden im wesentlichen drei Fälle zu unterscheiden sein:

1. Die Farbänderung findet ohne intramolekulare Umlagerung statt (bathochromer und hypsochromer Einfluß der Salzbildung)
2. Die Farbänderung ist mit einer intramolekularen Umlagerung verbunden.
3. Die Farbänderung des Salzes ist auf Autokomplexsalzbildung zurückzuführen.

a) Fälle von Farbänderung bei Salzbildung ohne intramolekulare Umlagerung sind neuerdings häufig beobachtet worden und dürften, wie Hantzsch[3]) meint, in manchen Fällen so zu deuten sein, daß infolge des ungesättigten Charakters dieser Verbindungen gleichzeitig mit der Salzbildung eine Addition von Lösungsmittel erfolgt, wodurch die Farbe teils vertieft, teils erhöht werden kann. Ein sicherer Beweis für die Existenz eines derartigen Additionsprodukts in der Lösung dürfte jedoch in den meisten Fällen aus Mangel einer sicheren Methode schwer zu erbringen sein. In anderen Fällen dürfte, worauf bisher wenig Rücksicht genommen und worauf neuerdings besonders von Kauffmann sowie von Baly und Schaefer hingewiesen wurde, die Farbänderung, z. B. Farberhöhung bei Salzbildung, ihren Ursprung

1) Lehrbuch, Bd. 3.
2) Physik. Ztschr. 9, 85; dieses Jahrb. 5, 124.
3) Vgl. Berl. Ber. 41, 1226.

einer feineren Veränderung in den Bindungsverhältnissen im Molekül verdanken, die nicht in die Kategorie der Umlagerungen eingereiht werden dürfen und die sich am besten im Sinne der Kraftlinientheorie plausibel machen lassen.

Im folgenden sollen einige Beispiele gegeben werden:

α) Oxyazobenzol, $HO \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5$. Wie besonders Gorke[1]) nachwies (mit Hilfe der Extinktionsmethode), findet bei dem Übergange von Oxyazobenzol in sein Natriumsalz eine ziemlich beträchtliche Vertiefung der Farbe statt. Bei dieser Reaktion vermutete Hantzsch zuerst eine Umlagerung im Sinne der Bildung einer chinoid konstituierten Verbindung, jedoch ist eine solche nach neueren Untersuchungen, besonders von Auwers[2]), ausgeschlossen, so daß wir es hier mit einer auxochromen Wirkung von Salzbildung zu tun haben:

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot N{=}N \cdot C_6H_5 \longrightarrow NaO \cdot C_6H_4 \cdot N{=}NC_6H_5 .$$

Eine eingehende spektroskopische Untersuchung der Oxyazokörper, die in neutraler saurer und alkalischer Lösung untersucht wurden, verdankt man Tuck[3]). Es wurden u. a. folgende Verbindungen studiert:

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot OH \qquad C_6H_5 \cdot N{=}\overset{4}{N} \cdot C_6H_3 \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{1}{OH}$$

$$C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \qquad C_6H_5 \cdot N{=}N \cdot C_6H_4 \cdot OC_6H_5$$

$$C_6H_5 \cdot N{=}\overset{2}{N} - C_6H_3 \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{1}{OH} .$$

Die Schlußfolgerungen von Tuck werden allerdings von Auwers nicht anerkannt.

β) Ungesättigte Säure der Cinnamylidenreihe. Sehr charakteristische Farbänderungen, die nicht auf intramolekularer Umlagerung basieren, haben kürzlich Baly und K. Schaefer[4]) bei gewissen ungesättigten Säuren näher studiert. Cinnamylidenazeton (I) besitzt ein Absorptionsband bei ca. 3130, das durch einen isorropischen Vorgang zustande kommt, der sich zwischen der Karbonylgruppe und dem System konjugierter Doppelbindungen:

$$\underset{\text{I}}{C_6H_5 \cdot CH{:}CH \cdot CH{:}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}O} \qquad \underset{\text{II}}{C_6H_5CH{:}CH \cdot CH{:}CH \cdot \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}O}$$

---

1) Berl. Ber. **41**, 1157.

2) Lieb. Ann. **360**, 11. Die Arbeit enthält eine Geschichte der Konstitution der Oxyazokörper.

3) Journ. Chem. Soc. **91**, 454, 1907.

4) Journ. Chem. Soc. **93**, 1806.

$$C_6H_5CH:CH\cdot CH:C<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}.$$

III.

$C_6H_5CH:CH\cdot CH:CH$— abspielt. Bei der Cinnamylidenessigsäure II ist das Absorptionsband weiter nach Ultraviolett verschoben, weil in diesem Fall ein Teil der Residualaffinität der Karbonylgruppe durch das Hydroxyl in Anspruch genommen wird; eine weitere Verschiebung in gleicher Richtung findet auf Zusatz von Natronlauge zur Säure statt, in diesem Falle ist der Betrag der Karbonylgruppe an freier Affinität noch geringer, da der Zustand dieser Gruppe auch durch den der Hydroxylgruppe (Dissoziation) bestimmt wird. Noch auffälliger tritt dies bei der Cinnamylidenmalonsäure (III) zutage, eine intensiv gelbe Säure, die aber völlig farblose Alkalisalze liefert. Die Säure besitzt ein Absorptionsband bei ca. 3100, das durch Alkalizusatz bis ca. 3300 verschoben wird, ohne daß der Charakter der Kurve eine wesentliche Änderung erleidet. Je größer die Dissoziation infolge Salzbildung, desto größer ist die Affinität des Hydroxylsauerstoffatoms und desto größer ist der Betrag an Affinität der Karbonylgruppe, die von dem Hydroxylsauerstoffatom mit Beschlag belegt wird, so daß natürlich die Karbonylgruppe dem konjugierten System weniger Affinität zur Verfügung stellen kann. Ähnliche Resultate wurden bei Benzylidenmalonsäure

$C_6H_5CH:C<\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ und Zimtsäure $C_6H_5CH:CHCOOH$

erhalten.

γ) In die gleiche Kategorie scheinen auch die von Stobbe[1]) bzw J. Schmidt[2]) beobachteten Farbänderungen bei Chrysoketonkarbonsäure bzw. Phenanthrenchinondioxim und Fluorenonoxim durch Salzbildung zu gehören, die in folgender Zusammenstellung enthalten sind:

HOOC C=O

Chrysoketonkarbonsäure freie Säure: bordeauxrot Na-Salz: gelborange[3])

1) Berl. Ber. 40, 2454

2) Berl. Ber. 40, 3384.

3) Auch die Ester der Chrysoketonkarbonsäure sowie die Azetyl- und Benzoylverbindungen des Dioxims sind heller farbig als die freien Säuren.

Auch die starken organischen Basen, wie Piperidin, wirken in gleicher Weise hypsochrom.

$C_6H_5 \cdot C{=}NOH$ $\vert$ $C_6H_5 \cdot C{=}NOH$	$C_6H_5 \cdot C{=}NONa$ $\vert$ $C_6H_5 \cdot C{=}NONa$	$C_6H_5C{:}O$ $\vert$ $C_6H_5C{:}O$
Phenanthrenchinondioxim, gelb	Dinatriumsalz, hellgelb	Phenanthrenchinon, rötlichbraun

IX. Umlagerungstheorie.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Erscheinungen stehen Farbänderungen, meist Farbvertiefungen, die häufig bei der Salzbildung umlagerungsfähiger, d. h. konstitutiv veränderlicher Stoffe beobachtet und besonders von **Hantzsch**[1]) im Anschluß an seine Untersuchungen über **Pseudosäuren** studiert worden sind.

Pseudosäuren sind bekanntlich Wasserstoffverbindungen, die bei der Salzbildung eine Umlagerung erleiden, deren Salze sich somit von einer anderen, stärker saueren Form (aci-Form) ableiten. In einigen Fällen, wie beim Phenylnitromethan, ist die echte Säure auch als solche isoliert, in anderen, wie bei gewissen aliphatischen Dinitro-Kohlenwasserstoffen, läßt sich ihre vorübergehende Existenz mit aller Schärfe nachweisen[2]). Wir haben also:

$$C_6H_5CH_2NO_2 \xrightarrow{NaOH} C_6H_5CH{=}N{\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow ONa \end{smallmatrix}}$$

Phenylnitromethan, beständig, ψ-Säure, — Na-Salz der echten Säure,

$$\xrightarrow{HCl} C_6H_5CH{=}N{\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{smallmatrix}}$$

Aci-Penylnitromethan, unbeständig, echte Säure.

In einigen Fällen ist zugleich mit der unter Umlagerung verlaufenden Salzbildung **Auftreten von Farbe** verbunden, wie beim Dinitroäthan und anderen Dinitroverbindungen:

$$CH_3CH{\begin{smallmatrix} \nearrow NO_2 \\ \searrow NO_2 \end{smallmatrix}}$$

ψ-Säure, farblos,

---

1) Berl. Ber. **32**, 575.

2) Hantzsch u. Veit, Berl. Ber. **33**, 626; Ley u. Hantzsch, Berl. Ber. **39**, 3149.

$$\underset{Na\text{-Salz}}{CH_3\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}=N{\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{matrix}}} \qquad \underset{\text{echte Säure}}{CH_3\overset{NO_2}{\overset{|}{C}}=N{\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix}}}$$

gelb.

Im Gegensatz zu den ψ-Säuren, die in der Reihe der aliphatischen Nitro- und Dinitroverbindungen an sich völlig neutrale Stoffe darstellen, sind die aci-Nitroverbindungen Elektrolyte, deren Alkalisalze z. B. das oben formulierte Dinitroäthannatrium in wäßriger Lösung normalerweise elektrolytisch dissoziiert sind. In wäßriger Lösung derartiger ψ-Säuren ist häufig ein deutlich nachweisbarer Gleichgewichtszustand vorhanden, wie besonders von Ley und Hantzsch [1]) am Beispiel des Dinitroäthans nachgewiesen wurde:

$$CH_3CH(NO_2)_2 \overset{I}{\rightleftarrows} CH_3C(NO_2)NO\cdot OH$$
$$\overset{II}{\rightleftarrows} CH_3C(NO_2)NO\cdot O' + H^{\cdot},$$

der dadurch charakterisiert ist, daß I. die Pseudosäure mit der echten Säure und letztere wieder mit den Ionen der echten Säure im Gleichgewicht ist. II.

Ähnliches scheint bei den Nitrolsäuren der Fall zu sein, die als farblose Wasserstoffverbindungen rote Salze liefern; denen wohl folgende Konstitution zukommt:

$$R\cdot C{\begin{matrix}\nearrow NOH\\ \searrow NO_2\end{matrix}} \qquad R\cdot C{\begin{matrix}\nearrow N-O\\ \text{------}NO\cdot OK\end{matrix}}$$

Nitrolsäure, farblos, ψ-Säure — erythronitrolsaures Salz

und die in farblose isomere Salze übergehen.

Bei dem Übergange der farblosen Oximidoketone, Verbindungen der Gruppe $-COC(NOH)-$ in die farbigen gelben Salze, ist gleichfalls eine Atomverschiebung die Ursache der Farbigkeit.

Sehr auffällig ist ferner die Umwandlung der farblosen Violursäure:

$$CO{\begin{matrix}\nearrow NH-CO \searrow\\ \searrow NH-CO \nearrow\end{matrix}}C=NOH$$

in die tief violettroten Alkalisalze.

---

1) Berl. Ber. 39, 3154.

Die von Hantzsch aus diesen und ähnlichen Beobachtungen anfänglich gezogene Verallgemeinerung, daß jedes Auftreten oder jede Veränderung von Körperfarbe bei der Bildung von Salzen mit farblosen Metallatomen auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen sei, kann mit Rücksicht auf das im vorigen Abschnitt Behandelte nicht mehr aufrecht erhalten werden. Ob die Farbänderung bei der Salzbildung auf intramolekulare Umlagerung oder auf Vorgänge zurückzuführen ist, die im letzten Abschnitt soeben behandelt sind, wird sich in vielen Fällen — aber sicher auch nicht in allen Fällen — durch systematischen Vergleich der Absorptionskurven von Säure und Salz nachweisen lassen; in der Regel wird eine intramolekulare Umlagerung den Charakter der Absorptionskurve der Säure infolge Salzbildung wesentlich verändern, wie dies Baly am Beispiel der Nitrophenole und ihrer Alkalisalze gezeigt hat (s. S. 330). Bei der Beurteilung dieser Verhältnisse wird man auch besonders auf die rein chemischen Methoden angewiesen sein, die von Hantzsch entwickelt wurden.

In den folgenden Abschnitten sollen einige besonders wichtige Fälle von Farbänderung durch intramolekulare Umlagerung behandelt werden.

a) Salzbildung bei Nitrophenolen.

Die bei der Salzbildung der aliphatischen Dinitroverbindungen auftretenden Farbänderungen erinnern auffällig an analoge Erscheinungen bei den Nitrophenolen. Ein strenger chemischer Beweis für die Pseudosäurenatur der Nitrophenole liegt darin, daß es Hantzsch und Gorke[1]) gelang, zwei isomere Äther der Nitrophenole darzustellen. Neben dem schon längst bekannten stabilen, in reinem Zustande fast farblosen Äther existiert noch ein labiler roter Äther. Ersterer ist der wahre Nitrophenoläther, letzterer leitet sich von der chinoiden Form des Nitrophenols ab und ist als chromo-Nitrophenoläther zu bezeichnen:

O_2N–C_6H_4–OCH_3

echter Nitrophenoläther,
Benzolderivat,
sehr schwach gelb,

O, CH_3O $\rangle N = C_6H_4 = O$

chromo-Nitrophenoläther,
Chinonderivat,
tief rot.

Bezeichnet man das Nitrophenol allgemein mit:

1) Berl. Ber. **39**, 1073.

$$Ar\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases},$$

so ist der wahre (benzoide) Nitrophenoläther als

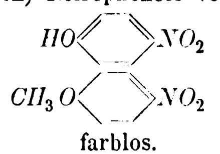
$$Ar\begin{cases} NO_3 \\ OC_nH_{2n+1} \end{cases},$$

der (chinoide) chromo-Nitrophenoläther als

$$Ar\begin{cases} NO \cdot OC_nH_{2n+1} \\ O \end{cases}$$

zu formulieren. Derartige labile chromo-Äther sind bei der Pikrinsäure, 2,4-Dinitrophenol, *o*-Nitrophenol aufgefunden und sind auch bei anderen Nitrophenolen sowie Nitronaphtolen angedeutet, sie sind als Verbindungen mit höherem Energiegehalt labil und haben die Tendenz, sich in die farblosen echten Nitrophenoläther umzulagern.

Die Farbe der freien festen Nitrophenole ist verschieden, in einigen Fällen, wie beim *p*-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, sind die Verbindungen farblos; somit liegen die den farblosen Estern entsprechenden wahren (benzoiden) Nitrophenole vor:



farblos.

In anderen Fällen sind die freien Wasserstoffverbindungen gelb wie beim *o*-Nitrophenol; alsdann erscheint es plausibel, die festen Stoffe als homogene feste Lösungen der chromo-Form in der wahren (farblosen) Nitrophenolform aufzufassen, d. h. ein Gleichgewicht zu supponieren, das zum Teil dem früher erwähnten in den Lösungen gewisser ψ-Säuren vorhandenen an die Seite zu stellen ist. Durch diese Auffassung wird manche Tatsache sofort verständlich, für die die alte Chromophortheorie keine Erklärung hatte, so z. B. die Farblosigkeit des Dinitrophenols im Gegensatz zu dem gelben *o*-Nitrophenol. Wenn nämlich die Körperfarbe erst durch Umlagerung zustande kommt, so ist es begreiflich, daß die Umlagerungstendenz:

$$Ar\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases} \longrightarrow Ar\begin{cases} NO \cdot OH \\ O \end{cases}$$

durch jede konstitutive Änderung sowohl gesteigert als auch geschwächt werden kann.

Polychrome Salze.

Nach einer neueren Untersuchung von Hantzsch[1]) sind die Verhältnisse bei der Salzbildung der Nitrophenole aber insofern komplizierter, als außer den erwähnten roten Salzen diesen isomere gelbe Salze existieren; was übrigens bei den aliphatischen Dinitrokörpern schon seit langem bekannt war, so fand Chancel[2]), daß das gelbe Dinitroäthankalium durch Belichtung rot wird und das isomere rote Salz im Dunkeln wieder in das ursprüngliche gelbe übergeht.

Die Struktur dieser isomeren roten Salze ist noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt.

Außer diesen auch kristallographisch verschiedenen isomeren Formen treten bei den Nitrophenolen häufig primär noch orangefarbige Alkalisalze auf, die als „Mischsalze", d. h. als Gemenge bzw. feste Lösungen, oder als lockere chemische Verbindungen der gelben und roten Formen anzusehen sind, und die auch bisweilen durch fraktionierte Kristallisation in die Komponenten zerlegt werden können.

Am eingehendsten ist die Salzbildung beim Tribrom-*m*-dinitrophenol

$$\begin{array}{ccc} & NO_2 \quad Br & \\ Br\langle & & \rangle OH \\ & NO_2 \quad Br & \end{array}$$

untersucht. Dieser völlig farblose Nitrokörper bildet primär ein orangefarbiges Mischsalz

$$C_6Br_3NO_2\left\langle\begin{array}{l} O \\ | \\ NO_2K, \end{array}\right.$$

das sich auch bei tiefen Temperaturen bildet und durch wasserfreie Lösungsmittel in die Komponenten, das labile gelbe und das weniger labile rote Salz zerlegen läßt. Daß in letzteren beiden Salzen labile Verbindungen vorliegen, zeigt sich darin, daß beide die Tendenz besitzen, in das orangefarbige Mischsalz überzugehen. Auch in der wäßrigen Lösung ist die Isomerie vorhanden; ein wichtiger Beweis dafür, daß die Verschiedenheit der Salze nicht als „physikalische Isomerie" gedeutet werden kann. Die frisch bereiteten wäßrigen Lösungen des gelben und roten Salzes zeigen ähnliche Farbunterschiede wie die festen Salze und streben dem Zustande des Mischsalzes zu: die Lösungen des rein gelben Salzes werden schon nach Verlauf einiger

1) Berl. Ber. **40**, 330.
2) Jahresber. der Chem.

Stunden orange, während die Farbaufhellung der Lösungen des roten Salzes mehrere Wochen in Anspruch nimmt.

Die Resultate der Salzbildung bei diesem *m*-Nitrophenol sind insofern noch von allgemeinerem Interesse, weil dadurch im Prinzip die Existenz von *m*-Chinoiden bewiesen ist.

In diesem Zusammenhange können auch die interessanten Beobachtungen von Hewitt und Mitchell[1]) bei Salzbildung gewisser Nitroazophenole genannt werden. So sind die Alkalisalze des im freien Zustande braunroten *p*-Nitroazobenzol-*α*-naphthol nach Bamberger[2]) violett, die Alkalisalze des rotbraunen *p*-Nitro-*m*-karboxylbenzol-4-azo-*α*-naphthol indigoblau. Hewitt nimmt hier eine Umlagerung im Sinne folgender Formeln an:

$$O_2N\langle\ \rangle\cdot N = N - \langle\ \rangle - OH$$

$$\longrightarrow KO_2N : \langle\ \rangle = N - N = \langle\ \rangle : O,$$

nach denen sich die tieffarbigen Salze von dem Willstätterschen[3]) *p*-Benzochinonazin:

$$O : \langle\ \rangle : N - N : \langle\ \rangle : O$$

ableiten würden.

Ähnliche Erscheinungen wie bei den Nitrophenolen treten bei der

b) Salzbildung bei Nitroketonen[4])

mit der Gruppe $CO \cdot CH(NO_2)$— auf. Durch Enolisierung geht letztere in die Gruppe $C(OH)C(NO_2)$ über, die auch in den *o*-Nitrophenolen vorhanden ist. Tatsächlich sind auch die Verhältnisse der Salzbildung vielfach analoge mit dem Unterschiede, daß in einigen Fällen neben gelben und roten Salzen (chromo-Salzen) noch farblose (leuko-Salze) auftreten.

Die Existenz der farblosen Salze beweist nach Hantzsch, daß die Gruppe —*OMe* kein Auxochrom sein kann. Der Übergang der leuko- in die chromo-Salze, läßt sich vielleicht durch folgendes Schema darstellen:

1) Journ. Chem. Soc. **91**, 1251.
2) Berl. Ber. **28**, 848.
3) Willstätter u. Benz, Berl. Ber. **39**, 3482, 1906.
4) Hantzsch, Berl. Ber. **40**, 1523.

$$\begin{array}{ccc} C:O & & C-O \\ | & \longrightarrow & \| \quad | \\ C:NO\cdot OMe & & C-NO\cdot OMe \\ \text{leuko Salze,} & & \text{chromo-Salze.} \end{array}$$

Die spezielle Konstitution der gelben und roten Salze kann, wie bei den Nitrophenolen, noch nicht mit Sicherheit angegeben werden. Die Salze aus Nitromalonamid, Nitromalonester und Nitrobarbitursäure sind in festem Zustande farblos, doch bilden letztere beiden schon gelbe Ionen. Dimethylnitrobarbitursäure gibt schon überwiegend gelbe Salze, nur die NH_4-, *Ag*- und *Hg*-Salze sind noch farblos. Beim Phenylmethylnitropyrazolon sind nur noch die *Ag*- und *Hg*-Salze farblos, neben den gelben treten aber hier bereits die isomeren roten Alkalisalze auf.

Auch die Natur des farblosen Metallatoms hat einen gewissen Einfluß auf die Farbe; im allgemeinen zeigen die positivsten Alkalimetalle eine stärkere Neigung zur Erzeugung farbiger Salze als das Ammonium und das schwächere Silber und Quecksilber.

c) Salze der Dinitroverbindungen.

Während die Salze der Mononitroparaffine: $R\cdot CH_2NO_2$ farblos sind, leiten sich von Dinitroverbindungen $RCH(NO_2)_2$, ähnlich den Nitrophenolen und Nitroketonen, farbige Salze ab. Wie bei den Mononitrokörpern geht der Salzbildung natürlich zunächst eine Isomerisation der farblosen Pseudosäure zur farbigen echten Säure voraus:

$$RCH\begin{cases} NO_2 \\ NO_2 \end{cases} \longrightarrow RC\begin{cases} NO\cdot OH \\ NO_2 \end{cases},$$

Die farbigen Salze der Dinitroverbindungen können nach Hantzsch [1]) nicht den Salzen der Mononitrokörper analog konstituiert sein:

$$R\cdot CH\begin{cases} H \\ NO\cdot ONa \end{cases} \longrightarrow RC\begin{cases} NO_2 \\ NO\cdot ONa \end{cases},$$

denn dann wäre es unverständlich, weshalb nicht auch andere negativ substituierte Mononitroparaffine farbige Alkalisalze lieferten, wie z. B. das genauer untersuchte Phenylcyannitromethan, das nur farblose Alkalisalze liefert:

$$C_6H_5\cdot C\begin{cases} CN \\ NO\cdot ONa \end{cases}.$$

Es ist deshalb die Annahme nötig, daß bei der Salzbildung der an sich farblosen Dinitroparaffine auch die zweite Nitrogruppe in Mit-

1) Berl. Ber. **40**, 1523.

leidenschaft gezogen wird, was allgemein durch die folgenden Formeln zum Ausdruck gebracht werden kann:

$$R\cdot C\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}\Big\} Me \quad \text{oder} \quad R\cdot C\begin{matrix} NO_2 \cdots \\ NO\cdot OMe \end{matrix}$$

Nun sind bei einigen Dinitrokörpern fast farblose Salze erhalten worden, die offenbar den aci-Salzen der Mononitroparaffine durchaus analog sind und in denen die zweite Nitrogruppe intakt geblieben ist. Daß diese leuko-Salze, die in der Reihe der Nitroketone bisweilen völlig farblos, in der Reihe der Dinitroparaffine meist schwach gelblich sind, liegt jedenfalls daran, daß sie durch geringe Mengen der chromo-Salze angefärbt sind. Wir haben deshalb folgende Reihen von Salzen:

leuko-Salze

$$\begin{matrix} C{=}O \\ | \\ C{=}NO\cdot OMe \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} NO_2 \\ | \\ R\cdot C:NO\cdot OMe \end{matrix}$$

chromo-Salze (gelb und rot)

$$\begin{matrix} C{-}O \\ \| \quad | \\ C{-}NO\cdot OMe \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C:O \\ | \\ C{=}NO_2 \end{matrix}\Big\} Me \quad \text{bzw.} \quad \begin{matrix} C:O\cdots \\ | \\ CNOOMe \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} O:N\cdot O \\ \| \quad | \\ R\cdot C\cdot NO\cdot OMe \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} NO_2 \\ | \\ RC:NO_2 \end{matrix}\Big\} Me \quad \text{bzw.} \quad \begin{matrix} NO_2\cdots \\ | \\ RC:NO_2Me \end{matrix}$$

So existiert vom Piperonyldinitromethan $CH_2\cdot O_2\cdot C_6H_3\cdot CH(NO_2)_2$ ein licht strohgelbes Natriumsalz (leuko-Salz), das bei höherer Temperatur dunkelgelb wird (chromo-Salz); neben dem gelben Salze gibt es noch eine tief bordeauxrote Modifikation[1]). Sämtliche Salze geben identische gelbe Lösungen.

Durch eine von P. E. Hedley[2]) herrührende Untersuchung der Absorptionsspektren aliphatischer Mono- und Dinitroverbindungen sowie der Alkalisalze im Sichtbaren und Ultravioletten wurden die von Hantzsch entwickelten Ansichten über die Konstitution dieser Verbindungen wesentlich gestützt.

Noch komplizierter wird die Salzbildung bei Dinitroverbindungen von asymmetrischer Struktur, d. h. mit zwei ungleichwertigen isome-

1) Vgl. Ponzio, Atti R. Accad. Linc. Roma (5) **15**, II.
2) Berl. Ber. **41**, 1195.

risierbaren Nitrogruppen. So wurden bei den Nitrophenylnitromethanen $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2NO_2$ vier farbenverschiedene chromo-Salze isoliert[1]): gelbe, rote, grüne und violette; auch die Existenz von leuko-Salzen ist angedeutet.

d) Salzbildung bei Phenolaldehyden, Phenolketonen, Phenolkarbonsäuren und Derivaten.

Den Nitrophenolen sind in bezug auf die Salzbildung auch die Aldehydphenole zu vergleichen[2]). Die Alkyl- und Azylderivate dieser Verbindungen von eindeutiger Konstitution, z. B. $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CHO$ sind ohne Ausnahme farblos; wie die entsprechenden Nitrophenolkörper. Die freien Wasserstoffverbindungen sind auch meist farblos, in der *o*-Reihe tritt aber durch Einführung gewisser Radikale Farbe auf, wie bei $(4)RO \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot CHO$, die in festem Zustande gelb und dem *o*-Nitrophenol vergleichbar, als teilweise isomerisierte chromo-Aldehydphenole, d. h. als Gemische bzw. feste Lösungen der beiden Formen:

$$RO \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow CH \cdot OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad RO \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow CHO \end{matrix}$$

gelb — farblos

aufzufassen sind.

Die Salze der Oxyaldehyde leiten sich sowohl von den echten als auch isomerisierten chromo-Aldehydphenolen ab und sind dementsprechend sowohl farblos als gelb. Sämtliche Salze und Ionen aus Paraoxybenzaldehyd sowie seinem Monobrom- und Dibromderivate sind farblos; die Salze aus *m*-Oxybenzaldehyd sind in festem und wasserfreiem Zustande ebenfalls sämtlich farblos, geben aber gelbe wäßrige Lösungen. Erst beim *o*-Oxybenzaldehyd, dem wie dem *o*-Nitrophenol die größte Neigung zu Isomerisation innewohnt, treten neben farblosen (z. B. NH_4-) auch gelbe (z. B. K-) Salze auf.

Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Isomerisation von aromatischen Oxyketonen, Oxychromonen und Oxyxanthonen, sowie den Oxybenzoesäurederivaten vor, bei letzteren sind die beim Hydrochinondikarbonsäureester erhaltenen Resultate am interessantesten und nach Hantzsch im Sinne der Umlagerungstheorie zu deuten[3]).

1) Hantzsch, Berl. Ber. **40**, 1537.
2) Hantzsch, Berl. Ber. **39**, 3092.
3) Hantzsch, Berl. Ber. **39**, 1392.

$$\begin{array}{ccc} & COOC_2H_5 & \\ & | & \\ & C & \\ HC & & COH \\ HO\cdot C & & CH \\ & C & \\ & | & \\ & COOC_2H_5\,. & \end{array}$$

e) Pantochromie und Chromotropie bei Salzen der Violursäure und verwandten Oximinoketonen.

Nach Abschluß dieses Berichts erschien eine wichtige Arbeit von Hantzsch[1]), in der gezeigt wurde, daß gewisse ringförmige Oximinoketone außerordentlich mannigfaltige Farberscheinungen bei der Salzbildung aufweisen. In dieser Arbeit, die hier nur in ihren wesentlichsten Punkten berücksichtigt werden kann, wurde nachgewiesen, daß farblose oder schwach farbige zyklische Oximinoketone mit farblosen Metall- und Ammoniumionen rote, orange, gelbe, grüne, blaue, violette Salze, sowie Salze mit komplizierteren Mischfarben zu bilden vermögen; in einigen Fällen treten auch noch farblose Leukosalze (vgl. S. 348) auf. Der Komplex

$$\mathrm{Ring}\left\langle\begin{array}{l} C-O \\ \\ C-N-O \end{array}\right| Me_1\cdot Me_2\cdot Me_3\cdots\cdots Me_n$$

kann je nach der Natur des farblosen oder schwachfarbigen Anions und der farblosen Kationen pantochrom auftreten. Als Beispiele seien angeführt:

1. Salze aus Violursäuren

gelb: Dilithiumviolurat; saure $Li\cdot Na\cdot K\cdot Rb\cdot Cs\cdot NH_4$— Dimethylviolurate;

rot: Mehrzahl der Monometall- und Dimetall-Violurate, saure *K*-, *Rb*-, *Cs*-, *Ag*-Violurate, *Na*- und *Li*-Dimethylviolurat;

blau: *K*-, *Rb*-, *Cs*-, NH_4-Violurate, *K*-, *Rb*-, *Cs*-Mono- und Dimethylviolurat;

grün: Mono- und Disilber-Violurat, Dithallium und saures Thalliumviolurat;

farblos: *Ag*-Violurat + 2 Pyridin.

---

1) Berl. Ber. **42**, 966; vgl. ferner Hantzsch und Isterwood, ebenda S. 978; Hantzsch und Issaias, ebenda S. 1000; Hantzsch und Kemmerich, ebenda S. 1008.

2. Salze aus Oximino-phenyl-oxazolon
gelb: saures *K*-, *Rb*-, *Cs*-, NH_4-Salz;
rot: *Py*-Salz ziegelrot, *Na*-Salz zinnoberrot, Piperidin und *Li*-Salz karmoisinrot, NH_4-Salz granatrot;
violett: *K*-, *Rb*-Salz;
blau: $N(CH_3)_4$-Salz, *Ag*-Salz + $2 NH_3$;
grün: *Ag*-Salz + $AgNO_3$.

Häufig existiert ein Metallsalz der zyklischen Oximinoketone in mehreren farbigen Formen; diese Erscheinung wird als „Chromotropie" bezeichnet und ein in verschiedenfarbigen Modifikationen existierendes Salz „variochrom" genannt. So existieren die *K*-, *Rb*- und *Cs*-Violurate in blauen und in roten Formen, das *Li*-Violurat als rotes und dunkelgelbes Salz. Von den Salzen aus *p*-Brom-phenyl-oximinooxazolon sind variochrom:

die *K*-Salze: rosa und violett (beide etwa gleich stabil);
die *Rb*-Salze: rosa (labil), blauviolett (labil), violett (stabil);
die *Cs*-Salze: rosa (stabil), blauviolett und violett (labil);
die *Ag*-Salze: fleischfarben, blau.

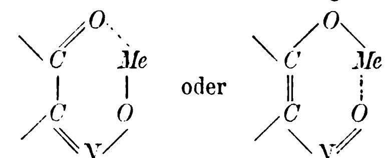
Auch die Natur des Metalls bzw. Kations ist von spezifischem Einfluß auf die Farbe des Salzes; im allgemeinen wirken die Kationen optisch um so schwächer, je weniger positiv sie sind; so sind gelb und manchmal kaum dunkler als die freien Oximinoketone, die Pyridin- und Chinolinsalze; von roten Alkalisalzen sind am häufigsten und stabilsten die Natriumsalze, von blauen Alkalisalzen sind die des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums am beständigsten. Auch angelagerte Stoffe, wie Ammoniak und Pyridin, haben einen Einfluß auf die Farbe.

Die variochromen Formen eines und desselben Salzes in demselben Lösungsmittel sind stets identisch, also z. B. die verschiedenfarbigen Kaliumsalze in Wasser, Alkohol und Phenol. Die Farbe verschiedener Alkalisalzlösungen in demselben Lösungsmittel vertieft sich vom Lithium bis zum Cäsium mit zunehmender Stärke des Kations; auch verschiedene Lösungsmittel haben Einfluß auf die Farbe.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen — es handelt sich bei allen Salzen um monomolekulare Formen — wird angenommen, daß bestimmte Hauptfarben, nämlich: gelb, rot und blau, zu unterscheiden sind, denen bestimmte, durch eine Formel ausdrückbare Isomere entsprechen, die durch Mischung in verschiedenen Verhältnissen die andersfarbigen Formen erzeugen. Schwierigkeiten bereitet es jedoch vorläufig, diesen Hauptformen bestimmte Formeln zuzuerteilen; eine Formulierung ausschließlich strukturchemischer Art ist nicht ausreichend, es ist deshalb sehr wahr-

scheinlich, daß auch Stereoisomerie eine Rolle spielt, zumal Werner[1]) nachgewiesen hat, daß von den Salzen der stereoisomeren farblosen Benziloxime nur diejenigen farbig sind, in denen das Metall der Oximidogruppe dem Karbonylsauerstoffatom zugewandt ist.

Die Farbverschiedenheit könnte schließlich auch auf die verschiedene Betätigung von Nebenvalenzen der Atome im chromophoren Komplex und der Alkalimetallatome zurückzuführen sein, zumal nach H. Leys Untersuchungen[2]) über innere Komplexsalze die Farbe der Salze durch Betätigung von Nebenvalenzen häufig in sehr auffälliger Weise geändert wird; nach dieser Anschauung sind die Salze, z. B.:



innere Komplexsalze der Alkalimetalle (vgl. S. 371).

f) Umlagerungen bei Aminoazokörpern.

Wie Thiele[3]) beobachtete, läßt sich außer dem normalen blauen Hydrochlorid des Aminoazobenzols noch ein hellfleischfarbiges Isomeres erhalten, das labiler Natur ist und im feuchten Zustande besonders bei Gegenwart überschüssiger Säure in das dunkle Salz übergeht.

Thieles Beobachtung wurde von Hantzsch und Hilscher[4]) zum Gegenstand einer größeren Untersuchung gemacht, die das allgemeine Resultat ergab, daß die Salze aus Aminoazokörpern in zwei Isomeren existieren, die sich scharf durch ihre Farbe unterscheiden, außer orangegelben (hellfarbigen) Salzen existieren ebenfalls monomolekulare blauviolette (dunkelfarbige) Formen. Die Farben der Salze werden in erster Linie von der Natur des Aminoazokörpers, in zweiter Linie auch von der Natur der Säure bestimmt; in einigen Fällen läßt sich, wie Thiele bei der einfachsten Aminoazoverbindung fand, das Salz in den beiden verschiedenfarbigen Formen erhalten, alsdann ist das orangefarbige Salz labil und bildet sich bei der Reaktion zuerst, um sich dann mehr oder weniger leicht in das Isomere umzuwandeln. Folgende Tabelle gibt von den Farbverhältnissen einiger Aminoazo-

1) Berl. Ber. **41**, 1062.
2) Berl. Ber. **42**, 354 u. a. O.; vgl. L. Tschugaeff, Journ. pr. Chem. **75**, 153.
3) Berl. Ber. **36**, 3965.
4) Berl. Ber. **41**, 1171.

körper Auskunft; Einklammerung bedeutet, daß die betreffende Modifikation unbeständig ist:

	HCl	HBr	HJ	H_2SO_4	HNO_3	Cl_3CCO_2H
Aminoazobenzol .	(hell) dunkel	dunkel	dunkel	hell (dunkel)	hell (dunkel)	dunkel
Dimethylaminoazobenzol	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel	dunkel
Azetylaminoazobenzol	dunkel	dunkel	—	hell und dunkel	—	—
p-Toluolazo-*o*-Toluidin	dunkel	—	—	hell und dunkel	dunkel	—

Die Konstitution der beiden Isomeren läßt sich befriedigend durch folgende Formelbilder wiedergeben:

1. Azoide Salze
$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4NR_2HX$
orangegelb,

2. Chinoide Salze
$C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:NR_2X$
violett.

Die orangegelben Salze sind, wie besonders der optische Vergleich durch die Absorptionsspektra ergab, die Analoga des Azobenzols und der ebenfalls ausschließlich gelben Azobenzoltrimethylammoniumsalze, die kein bewegliches Wasserstoffatom mehr enthalten. Die violetten Salze besitzen ein durchaus verschiedenes Absorptionsspektrum, für das eine Bande im Blaugrün bis Gelb charakteristisch ist. Durch die Umlagerung wird das Spektrum völlig verändert, während Substitution und Salzbildung die Absorption nur unwesentlich ändern. In Lösungen sind im allgemeinen beide Isomeren im Gleichgewicht vorhanden:

$$C_6H_5 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot NR_2HX \rightleftarrows C_6H_5 \cdot NH \cdot N:C_6H_4:NR_2X.$$

Daß die intensiv violettrote Farbe der sauren Lösungen des Aminoazobenzols nicht lediglich auf Salzbildung, d. h. auf Bildung des Ions: $'(NH_3C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5)$ beruhen kann, ist übrigens schon früher von Vorländer[1]) bewiesen worden. Wäre nämlich diese Ansicht richtig, so sollte auch das Ion des Trimethylaminoazobenzols $'[(CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot N_2C_6H_5]$, z. B. das Salz $Cl(CH_3)_3NC_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5$ von ähnlicher intensiver Farbe sein. Tatsächlich sind aber die Salze des Trimethylammoniumazobenzols, wie schon Vorländer sah, kaum andersfarbig als Azobenzol; mit der Ionenbildung kann also die Farbe nicht in direktem Zusammenhang stehen, eine für die Theorie der Indikatoren wichtige Erkenntnis (vgl. S. 359).

1) Berl. Ber. **36**, 1485, vgl. Lieb. Ann. **320**, 116.

g) Umlagerungen bei der Salzbildung der Triphenylmethanfarbstoffe. Die Farbstoffe vom Standpunkt der Pseudobasen betrachtet.

Von größtem Interesse für den Farbstoffchemiker sind die unzählige Male studierten Farberscheinungen bei den Triphenylmethanfarbstoffen, wo man bekanntlich nach dem Vorgange Nietzkis[1]) das Auftreten von Farbe zum erstenmal mit der Bildung chinoider Formen in Beziehung brachte, nachdem ähnliche Formeln für die Stoffe schon vorher von E. und O. Fischer[2]) in Vorschlag gebracht worden sind.

Nach letzteren Forschern verläuft die Bildung des Farbsalzes aus dem (farblosen) Karbinol unter Abspaltung von einem Molekül Wasser und gleichzeitiger Umlagerung, wobei ein Benzolkern chinoid wird, was nach Nietzkis Formulierung folgendermaßen auszudrücken ist:

$$HO \cdot C \begin{cases} C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases} + HCl = H_2O + C \begin{cases} C_6H_4 : NH \cdot HCl \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \\ C_6H_4 \cdot NH_2 \end{cases}$$

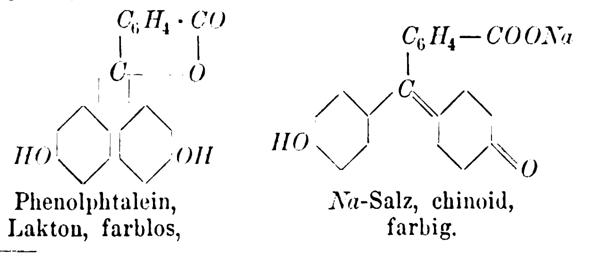
Karbinol; Farbsalz (Fuchsin).

Die von Rosenstiehl[3]) für die Farbstoffe der Aminotriphenylmethanreihe vorgeschlagene Formel, die in modifizierter Form kürzlich von v. Baeyer wieder zur Diskussion gestellt wurde (siehe S. 363), kann mit Rücksicht auf die nunmehr zu besprechenden Arbeiten als widerlegt betrachtet werden.

Fuchsin:

Chinoidformel	nach Rosenstiehl
$(NH_2C_6H_4)_2C : C_6H_4 : NH_2Cl$,	$(NH_2C_6H_4)_3CCl$.

Um noch ein weiteres Beispiel zu nennen, sei an die Bildung der roten Alkalisalze aus dem farblosen Phenolphtalein erinnert, die, worauf besonders Stieglitz[4]) mit Nachdruck verwies, im Sinne folgender Umlagerung zu deuten ist:



Phenolphtalein, Lakton, farblos, — Na-Salz, chinoid, farbig.

1) Organische Farbstoffe, 1888.
2) Berl. Ber. **26**, 2223.
3) Siehe u. a. Compt. rend. **120**, 192, 264, 331, 740.
4) Journ. Am. Chem. Soc. **25**, 1112.

Der Beweis, daß den Salzen chinoide Konstitution zukommt, läßt sich ähnlich führen wie bei den Nitrophenolen und beruht auf der Existenz zweier verschiedener Äther. Neben dem farblosen laktoiden Dimethyläther existiert ein roter chinoider Äther, der zuerst von Green und King[1]) dargestellt und eingehend auch von K. H. Meyer und Hantzsch[2]) untersucht wurde:

$$(CH_3OC_6H_4)_2C\begin{cases} C_6H_4\cdot CO \\ \quad\quad O \end{cases}, \qquad CH_3OCO\cdot C_6H_4\cdot C\begin{cases} C_6H_4{=}O \\ C_6H_4\cdot OH \end{cases},$$

laktoider Äther, chinoider Äther,

$$C_6H_5\cdot C\begin{cases} C_6H_4{=}O \\ C_6H_4\cdot OH \end{cases} \quad \text{Benzaurin.}$$

Wie letztere spektroskopisch nachweisen, liegt in dem chinoiden Äther des Phenolphtaleins durchaus ein Analogon des Benzaurins vor, er ist als der Karbonsäureäther des letzteren aufzufassen.

Hier sind auch die Versuche von R. Meyer und Marx[3]) zu erwähnen, die nach der Methode von Hantzsch und Gorke durch Alkylierung des Silbersalzes des Tetrabromphenolphtaleins einen chinoiden, intensiv gelben Diäthylester von der Konstitution I erhielten, der wie die Chromo-Nitrophenoläther labil ist und sich in den laktoiden, farblosen Äther II umwandelt.

$C_6H_4COOC_2H_5$
|
C
(Formel I: Br, C_2H_5O, Br am ersten Ring; Br, O, Br am chinoiden Ring) I

$C_6H_4—CO$
| |
C —— O
(Formel II: Br, C_2H_5O, Br am ersten Ring; Br, OC_2H_5, Br am zweiten Ring) II

Die Bildung der Triphenylmethanfarbstoffsalze ist schon früher eingehend von Hantzsch und Osswald[4]) im Anschluß an die Unter-

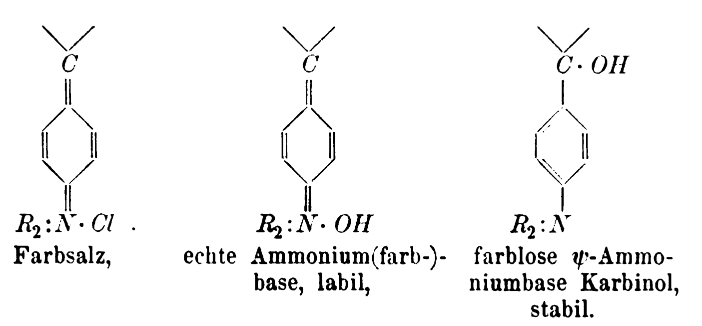
1) Berl. Ber. **39**, 2365 [vgl. dazu H. Meyer, Berl. Ber. **40** (2430)] **40**.
2) Berl. Ber. **40**, 3479.
3) Berl. Ber. **40**, 1414.
4) Berl. Ber. **33**, 278.

suchungen über **Pseudobasen** studiert worden. An diese Untersuchungen soll mit Rücksicht auf die im nächsten Kapitel zu besprechenden Arbeiten **Gombergs** über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe erinnert werden. Pseudobasen sind bekanntlich elektrisch neutrale Hydroxylverbindungen, die aus den echten mit ihnen isomeren Ammoniumbasen durch eine intramolekulare Umlagerung hervorgehen und zwar meist dadurch, daß das Hydroxyl vom Stickstoff zum Kohlenstoff wandert. Eine gleiche Umlagerung erleiden die Pseudobasen bei der Salzbildung; wie die Pseudosäuren sind sie hierzu nicht direkt befähigt, sondern nur unter gleichzeitiger intramolekularer Umstellung. Eines der einfachsten Beispiele dieser Art bieten die Akridiniumverbindungen: aus den quaternären Salzen, z. B. dem Chlorid des Phenylmethylakridiniums I

C_6H_5	C_6H_5	$CH_3 \quad OH$
$\vert$	$\vert$	$\diagdown \diagup$
C	C	C
$C_6H_4 \langle \; \vert \; \rangle C_6H_4$	$C_6H_4 \langle \; \vert \; \rangle C_6H_4$	$C_6H_4 \langle \quad \rangle C_6H_4$
N	N	N
$\diagup \diagdown$	$\diagup \diagdown$	$\vert$
$CH_3 \quad Cl$	$CH_3 \quad OH$	CH_3
I	II	III
Salze der echten Base,	echte Base,	ψ-Base

wird durch Kali primär die echte Ammoniumbase II in Freiheit gesetzt, die von der Stärke des Kalis ist. Ihre Existenz ist aber nur vorübergehend, sie hat die Tendenz, sich in die isomere Pseudobase III (Phenylmethylakridol) umzulagern, die ein elektrisch neutrales Derivat des dreiwertigen Stickstoffs darstellt.

Ähnliche Umwandlungen erleiden viele den Farbstoffsalzen entsprechende Farbbasen, wofür der Beweis in der umfassenden Arbeit von **Hantzsch** und **Osswald** erbracht ist. Das Farbstoffsalz (Kristallviolett, Pararosanilin, Brillantgrün) ist nach dieser Ansicht, die sich mit der von **Nietzki** u. a. vertretenen deckt, das Salz einer echten quaternären Ammoniumbase von chinoidem Typus, aus dem durch Basen primär die echte Farbbase vom Charakter der vollständig substituierten Ammoniumbasen in Freiheit gesetzt wird, die sich aber in der Lösung mehr oder weniger rasch isomerisiert, indem das ursprünglich als Ion vorhandene Hydroxyl sich an dem in *p*-Stellung befindlichen Methankohlenstoffatom festsetzt, wobei gleichzeitig die chinoide Gruppierung in die benzoide übergeht. Das allgemeine Schema einer derartigen Umwandlung ist folgendes:



Beim Kristallviolett, wo sich die Umwandlung am besten beobachten ließ, ist die Umlagerung der Farbbase in die ψ-Base folgendermaßen zu formulieren:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C = \langle\,\rangle = N(CH_3)_2OH \longrightarrow$$

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C(OH)\langle\,\rangle N(CH_3)_2 .$$

Den bei den Triphenylmethanfarbstoffen beobachteten Umlagerungen in gewisser Weise verwandt sind die besonders von Werner[1]) studierten Bildungen

h) farbiger Salze bei Karboxonium- und Karbothioniumverbindungen, die mit den basischen Eigenschaften des Sauerstoffs in Zusammenhang stehen. Bekanntlich liegen in den salzartigen Verbindungen des Dimethylpyrons nach Collie und Tickle, sowie nach Baeyer Oxoniumverbindungen vor, die als Analoga der Ammoniumverbindungen aufzufassen sind. Wie in

$$\begin{array}{c} CO \\ HC \quad CH \\ CH_3\cdot C \quad C\cdot CH_3 \\ O \\ H \quad Cl \end{array}$$

diesen der Stickstoff meist als fünfwertig angenommen wird, so werden die Oxoniumverbindungen gewöhnlich mit sog. vierwertigem Sauerstoff formuliert. Richtiger ist es aber, nach Werners[2]) Vorgange die Oxoniumsalze analog den Ammoniumsalzen als einfachste Komplexsalze

1) Berl. Ber. **34**, 3300, vgl. Kehrmann, **32**, 2601; **34**, 1623.

2) Liebigs Ann. **322**, 261; s. a. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, Vieweg, Braunschweig 1907.

anzusehen, bei denen die Ammoniak- bzw. Sauerstoffverbindungen vom Wasserstoffatom der Säure HX durch sogen. Nebenvalenzen gebunden werden.

$$NH_4X \text{ Ammoniumsalze}: (NH_3 \ldots\ldots H)X$$

$$NH_3C_6H_5X \text{ Aniliniumsalze}: (NH_2C_6H_4 \ldots\ldots H)X$$

$$CO\langle{}^{CH-CR}_{CH-CR}\rangle OHX \text{ Pyroniumsalz}:$$

$$\left(CO\langle{}^{CH-CR}_{CH-CR}\rangle O \ldots\ldots H\right)X.$$

Als Beispiel farbiger Karboxoniumverbindungen seien die Salze des Xanthydrols:

$$C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{O}\rangle C_6H_4$$

genannt; letztere farblose Verbindung ist als Pseudoxanthoniumbase I aufzufassen, die den früher besprochenen Pseudobasen der stickstoffhaltigen Triphenylmethanfarbstoffe an die Seite zu stellen ist, und die sich in Mineralsäuren mit intensiv gelber Farbe zu einem Xanthoniumsalze II löst, das somit von der in freiem Zustande nicht existenzfähigen Xanthoniumbase abzuleiten ist. Die Xanthoniumsalze konnten in Form beständiger Doppelsalze isoliert

$CH(OH)$ … O | CH … $O \cdot X$ | CH … $O \cdot (OH)$

I ψ-Base, II Salz der echten Base, III echte Base

werden. Ähnlich ist die Bildung farbiger Salze beim Pheno-α-naphtoxanthydrol IV sowie beim Thioxanthydrol V zu erklären:

$CH(OH)$ … O | $CH(OH)$ … S

IV V

Das Auftreten von Farbe bei diesen Oxonium- bzw. Thioniumverbindungen ist wohl so zu deuten, daß gleichzeitig mit der Bildung

des Oxoniumsalzes eine **orthochinoide Atomgruppierung** geschaffen wird (vgl. S. 291).

Kehrmanns[1]) Ansicht, daß in gewissen Oxazin- und Thiazinfarbstoffen ein durch vierwertigen Sauerstoff bedingter *o*-Chinonchromophor enthalten sein soll im Sinne der Formeln:

NH_2 N

$NH_2\cdot$

O

Cl

NH_2 N

$NH_2\cdot$

S

Cl

ist nach Untersuchungen von Hantzsch nicht wahrscheinlich, vielmehr dürften in diesen Verbindungen, sowie im sogen. Lauthschen Violett, *p*-Chinoide vorliegen, in denen der Sauerstoff normalerweise zweiwertig ist[2])

$HCl\cdot H_2N$ N $HCl\cdot H_2N$

HN O HN S

i) Chemische Theorie der Indikatoren.

Indikatoren sind nach Ostwalds[3]) Theorie farbige Stoffe bzw. Farbstoffe von sehr schwach saurem oder sehr schwach basischem Charakter, deren Ionen andere Farbe besitzen als die undissoziierten Moleküle.

Phenolphtalein ist als undissoziierte Wasserstoffverbindung farblos, sein Anion, das auf Zusatz von Alkali gebildet wird, ist intensiv rot.

Nun hat schon Stieglitz[4]) darauf hingewiesen, daß der Farb-

1) Berl. Ber. **32**, 2601.

2) Nach neueren Arbeiten Kehrmanns ist jedoch die Existenz äußerst beständiger Oxoniumsalze außer Zweifel gestellt, so daß obige Formeln Kehrmanns sehr wahrscheinlich werden.

3) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie 1894, S. 104.

4) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 112, 1903; s. a. R. Kremann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**, 87; Bredig, ebenda, **34**, 202; Veley, Zeitschr. phys. Chem. **57**, 148.

umschlag bei Indikatoren nicht auf bloße Ionenbildung zurückzuführen sei, sondern daß das diskontinuierliche Auftreten von Farbe mit intramolekularen Umlagerungen ursächlich zusammenhängen müsse. Den Farbumschlag bei Phenolphtalein formuliert Stieglitz in folgender Weise:

$$\begin{array}{c} C_6H_4-C \begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \end{cases} \\ \vert \qquad \vert \\ CO - O \end{array} \longrightarrow O{=}C_6H_4{=}C \begin{cases} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4CO_2Na \end{cases}$$

freies Phenolphtalein (farblos) *Na*-Salz (rot).

Das Farbloswerden des Phenolphtaleinnatriums durch überschüssiges Alkali ist nach K. H. Meyer und Hantzsch[1]) ein Zeitphänomen und beruht somit auf einer intramolekularen Umlagerung, die Verfasser mit v. Baeyer[2]) in folgender Weise formulieren:

$$\begin{matrix} NaOCO \cdot C_6H_4 \\ NaO \cdot C_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle C:C_6H_4:O + NaOH = \begin{matrix} NaO_2C \cdot C_6H_4 \\ NaOC_6H_4 \end{matrix} \Big\rangle C \Big\langle \begin{matrix} C_6H_4ONa \\ OH \end{matrix}$$

Damit ist eine gelegentlich geäußerte Ansicht widerlegt, daß die Entfärbung auf einer Zurückdrängung der Dissoziation und Bildung farblosen undissoziierten Phenophtaleinnatriums beruhe.

Die gleichen Schlüsse zog Hantzsch aus seinen Versuchen über die Umlagerung bei Salzbildung der Nitrophenole (s. S. 343). Aus der Existenz farbiger und farbloser Nitrophenolester wurde gefolgert, daß das Auftreten von Farbe bei Salzbildung des Nitrophenols (Farbumschlag des Indikators) sowie Dissoziation nicht in genetischem Zusammenhang stehen, die Ionenbildung ist nicht die primäre Ursache der Farbigkeit, sondern die mit der Substitution des stark elektropositiven Alkalimetalles erfolgende und durch die früheren Formulierungen zum Ausdruck gebrachte Umlagerung. Durch diese Untersuchungen ist somit auch die rein chemische Theorie der Indikatoren wieder in ihre Rechte eingesetzt[3]).

Eine ähnliche Auffassung ist auch von Vorländer[4]) bei Gelegenheit der Farbänderung des Aminoazobenzols durch Säuren geltend gemacht worden.

Der schärfste Nachweis für die Gültigkeit der Umlagerungstheorie

---

1) l. c.

2) Ann. d. Chem. **202**, 73, 1880.

3) Hantzsch, Berl. Ber. **39**, 1089; s. a. Margosches, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, woselbst auch weitere Lit. über die Indikatoren zu finden ist.

4) Berl. Ber. **36**, 1485; vgl. Lieb. Ann. **320**, 116.

der Indikatoren wurde bei Dimethylamidoazobenzolsulfosäure (Helianthin) und seinem Natriumsalz (Methylorange) von Hantzsch[1]) geführt; hier sind die Verhältnisse analog wie bei den früher erwähnten Salzen der Aminoazokörper. Die freien Aminoazobenzolsulfonsäuren, die in fester Form wohl innere sulfonsaure Salze sind, bestehen wie die echten Salze aus Aminoazobenzolen in zwei scharf gesonderten, orangen und violetten Formen:

Orange Reihe.	Violette Reihe.
A. Aminoazobenzol-Derivate.	
Alle freien Aminoazobenzole.	—
Einige Salze derselben, besonders Aminoazobenzol-Benzolsulfonat.	Die meisten Salze derselben, besonders Dimethylaminoazobenzol-Benzolsulfonat.
B. Sogenannte Aminoazobenzolsulfon- und -karbonsäuren.	
Alle Alkalisalze derselben.	—
Aminoazobenzolsulfosäure. Dimethylaminoazobenzolkarbonsäure.	Monomethyl-, Dimethyl-, Diäthylaminoazobenzolsulfonsäure, Hydrochlorid der Dimethylaminoazobenzolkarbonsäure.

Danach ist somit die An- oder Abwesenheit von Alkylen bei den festen Stoffen ohne Einfluß auf die Zugehörigkeit zu einer der beiden Reihen; die plötzlichen oder diskontinuierlichen Farbänderungen können also nicht durch auxochrome Wirkungen erklärt werden. Durch einen genauen optischen Vergleich von Methylorange- und Helianthinlösungen wurde ferner bewiesen, daß das in fester Form als violettes chinoides Salz beständige Helianthin durch den Lösungsvorgang praktisch vollständig in die azoide Form verwandelt wird, die natürlich auch in der alkalischen Lösung vorhanden und als Methylorange fixiert ist. Die Verhältnisse werden durch folgendes Diagramm plausibel:

Helianthin fest violett		Helianthin in wäßriger Lösung orange		Helianthin in wäßriger Lösung orange		Methylorange fest und in Lösung orange
$C_6H_4 \cdot SO_3$		$C_6H_4 \cdot SO_3$		$C_6H_4 \cdot SO_3H$		$C_6H_4 \cdot SO_3Na$
NH	$\xrightarrow{H_2O}$	N	$\rightleftarrows$	N	$\xrightarrow{NaOH}$	N
N		N		N		N
$C_6H_4 : N(CH_3)_2$		$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2H$		$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$		$C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
Chinoides inneres Salz.		Azoides inneres Salz.		Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure		sulfonsaures Salz.

1) Berl. Ber. **41**, 1187.

Versuche, das orange azoide Helianthin auch in fester Form zu isolieren, scheiterten, jedenfalls infolge der großen Unbeständigkeit dieser Form.

Wird der Helianthinlösung sukzessive Salzsäure zugefügt, so geht, wie extinktometrisch nachgewiesen wurde, die azoide Form in die violette chinoide über. Da nun selbst bei Überschuß von Säure das Chlorhydrat des Helianthins größtenteils hydrolytisch gespalten ist, so beruht der „Farbenumschlag von Methylorange oder Helianthin beim Ansäuern der stark verdünnten Lösungen also auf einem Übergang von orangegelben azoiden Formen in violette, chinoide Formen und zwar im wesentlichen auf einer Isomerisation der orangefarbenen Dimethylaminoazobenzolsulfonsäure zu dem violetten, chinoiden, inneren Salz“:

$$(CH_3)_2N\cdot C_6H_4\cdot N{:}N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2N{:}C_6H_4{:}N\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3.$$

k) Halochromie bei Derivaten des Triphenylmethans und verwandter Verbindungen[1]).

Die Ansichten über die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe haben eine wesentliche Förderung durch das Studium eigenartiger Farberscheinungen bei den einfachst konstituierten Derivaten des Triphenylmethans erfahren; Farberscheinungen, für die v. Baeyer, der diese Untersuchungen inaugurierte, den Namen Halochromie einführte.

Bekanntlich bilden die an sich farblosen Chloride und Bromide $(C_6H_5)_3ClCl$ und $(C_6H_5)_3CBr$ mit flüssigem Schwefeldioxyd intensiv gelbe Lösungen, die die Elektrizität leiten[2]), Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3C(OH)$ sowie dessen Substitutionsprodukte lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, das von Gomberg und Cone[3]) zuerst dargestellte normale Sulfat $[(C_6H_5)_3C]_2SO_4$ ist auch in festem Zustande rot. Von großem Interesse für die Frage sind ferner die von A. v. Baeyer[4]) eingehend untersuchten sauren Sulfate:

$(Cl\cdot C_6H_4)_3C\cdot SO_4H\cdot H_2SO_4$: braun,

$(J\cdot C_6H_4)_3C\cdot SO_4H\cdot H_2SO_4$: braun mit grünem Metallglanz,

sowie die Zinnchloridadditionsprodukte

1) Die Einreihung dieses und des folgenden Kapitels unter die „Umlagerungstheorie“ ist nicht ganz korrekt und erfolgte mehr aus praktischen Gründen.

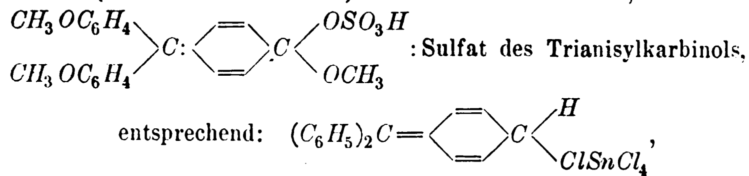
2) Walden, Z. phys. Chem. **43**, 385; Berl. Ber. **37**, 2018; vgl. Gomberg, Berl. Ber. **35**, 2397.

3) Berl. Ber. **37**, 3543.

4) Berl. Ber. **38**, 569, 1156.

$(C_6H_5)_3C \cdot Cl \cdot SnCl_4$: gelb,
$(ClC_6H_4)_3C \cdot Cl \cdot SnCl_4$: rot.

Auch das von Gomberg[1]) isolierte Triphenylmethyl löst sich in einigen Solvenzien intensiv farbig. Für die von Norris und Sanders entdeckten, von Kehrmann[2]) eingehender studierten farbigen, salzartigen Verbindungen des Triphenylkarbinols hielt letzterer eine chinoide (oder besser chinoloide) Struktur wahrscheinlich, z. B.



während v. Baeyer in späteren Arbeiten[3]) eine chinoide Gruppierung in Abrede stellt. Vielmehr macht v. Baeyer die Annahme, daß die salzartigen Verbindungen des Triphenylkarbinols in zwei verschiedenen Zuständen existieren können, einem farblosen, nicht ionisierten und einem farbigen ionisierten [z. B. $(C_6H_5)_3CCl$ in flüss. SO_2]; der Übergang des einen Zustandes in den anderen soll mit einer bis jetzt nicht genau zu definierenden Veränderung in der Natur des Triphenylmethyls verbunden sein. Das neue Moment in der Baeyerschen Spekulation ist somit die Vorstellung, daß bei gewissen Karboniumverbindungen durch Betätigung gewisser Valenzen, Karboniumvalenzen, die auch durch eine besondere Formulierung: $(C_6H_5)_3C \sim Cl$, $(C_6H_5)_3C \sim SO_4H$ kenntlich gemacht werden, Dissoziation und gleichzeitig Farbigkeit hervorgerufen werde. Wesentlich für diese Auffassung ist, daß der z. B. beim Lösen des Karbinols in konzentrierter Schwefelsäure sich zwischen dem Rest $(RC_6H_4)_3C$ und dem Radikal z. B. Cl abspielende Dissoziationsvorgang die Farbe bedingt, daß aber die Radikale (RC_6H_4) keine Änderung ihrer Funktionen erleiden.

Es hat somit den Anschein, als ob sich die genannten Salze von einer Base, Karboniumbase, dem Triphenylkarbinol $(C_6H_5)_3COH$ ableiten, in der das Triphenylmethyl die Rolle eines schwach elektropositiven Metalles spielt. Von weiterer Bedeutung für die Frage sind ferner v. Baeyers Untersuchungen über die methoxylierten Triphenylkarbinole. Durch Einführung der Methoxylgruppe erhöht sich nämlich die Basizität des Triphenylkarbinols, und zwar ist der Einfluß am

1) Berl. Ber. **33**, 3150.
2) Berl. Ber. **34**, 3815.
3) Siehe z. B. Berl. Ber. **38**, 569.

stärksten in der *p*-, am schwächsten in der *m*-Stellung, was sich überzeugend dadurch nachweisen ließ, daß die Lösung des *m*-substituierten Karbinols in Eisessigschwefelsäure, die das farbige Sulfat enthält, durch geringere Mengen von wäßrigem Alkohol entfärbt, d. h. hydrolysiert wird, als die Lösung der *p*-Verbindung. Bemerkenswert ist ferner, daß die Basizität steigt mit der Zahl der eingeführten Methoxyle, und zwar im Verhältnis der Potenzen dieser Zahlen, wobei wieder die genannte Alkoholmenge als Maß für die Basizität angesehen wird. Auch für die methoxylsubstituierten Derivate des Dibenzalazetons $C_6H_5CH{:}\,CHCOCH{:}\,CHC_6H_5$, die ebenfalls farbige Sulfate bilden, gilt das „Potenzengesetz". Baeyer nennt die Erscheinung, daß farblose oder schwach farbige Stoffe mit Säuren farbige salzartige Verbindungen liefern, ohne daß Umlagerung in eine chinoide Gruppierung vor sich geht, Halochromie.

Außer den Verbindungen der Triphenylkarbinolreihe zeigen auch Dibenzalazeton[1]): $C_6H_5CH{:}\,CH\cdot CO\cdot CH{:}\,CHC_6H_5$, sowie diesem nahestehende Stoffe die Erscheinung der Halochromie, auch Chinone[2]) sind hierzu befähigt; so bildet Phenanthrenchinon ein rotes Monosulfat $C_{14}H_8O_2H\cdot H_2SO_4$, Benzochinon mit Zinnchlorid ein rotes benzolhaltiges Doppelsalz: $C_6H_4O_2\cdot SnCl_4\cdot C_6H_6$.

Was die Konstitution der farbigen Derivate des Triphenylkarbinols betrifft, so akzeptiert Gomberg[3]) die Kehrmannsche Ansicht und leitet auf Grund von hier nicht wiederzugebenden Versuchen die farbigen Salze von einer Chinokarboniumbase:

$$R_2C{:}\,\langle\;\rangle C\langle{}^{X}_{OH}$$

d. i. von einem sekundären Chinol ab. Von den durch Tautomerisation entstehenden chinoloiden Formen leiten sich ferner die farbigen Doppelsalze der Karbinolchloride mit gewissen Metallhalogeniden ab, deren Formel somit durch folgendes Symbol dargestellt werden müßte:

$$R_2C{:}\,\langle\;\rangle C\langle{}^{H}_{X,\;ZnCl_2,\;SnCl_4,\;SbCl_3}\qquad X = Cl,\,Br.$$

Ferner folgert Gomberg, daß auch die zahlreichen Diphenyl-

1) A. v. Baeyer und V. Villiger, Berl. Ber. **35**, 1190; Vorländer, Berl. Ber. **36**, 1470; Thiele und Strauß, Berl. Ber. **37**, 3355; Strauß, Berl. Ber. **40**, 2689.

2) Kehrmann, Berl. Ber. **35**, 343; K. H. Meyer, Berl. Ber. **41**, 2569.

3) Berl. Ber. **40**, 1847.

methanderivate, z. B. Benzophenonchlorid[1]: $C_6H_5CCl_2C_6H_5$, Dizinnamenyldichlormethan[2] $(C_6H_5CH:CH)_2CCl_2$, das vielfach untersuchte Dibenzalazeton $C_6H_5CH:CH \cdot CO \cdot CH:CHC_6H_5$, die sämtlich farbige Sulfate bzw. Doppelsalze liefern, ähnlich wie die Derivate des Triphenylkarbinols in zwei Zuständen, einem benzoiden, farblosen und einem chinoiden, farbigen existieren müssen. Unter diesen Gesichtspunkten ist auch das Verhalten der interessanten von Schmidlin[3]) entdeckten Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans verständlich, die ebenfalls in zwei Formen, einer farbigen und farblosen, besteht.

Auch die Konstitution des von Gomberg entdeckten Triphenylmethyls ist hier kurz zu erörtern. Wahrscheinlich ist das feste, farblose Triphenylmethyl identisch mit Hexaphenyläthan; in den farbigen Lösungen der Verbindung wäre dann folgendes Gleichgewicht zwischen der farblosen benzoiden und farbigen chinoloiden Form anzunehmen:

$$C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C(C_6H_5)_3 \end{cases} \rightleftarrows C \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4 \begin{cases} H \\ C(C_6H_5)_3 \end{cases} \end{cases}$$

Die beträchtliche Leitfähigkeit, die dieser merkwürdige Kohlenwasserstoff in flüssigem Schwefeldioxyd aufweist[4]), würde durch die Annahme einer elektrolytischen Dissoziation zufolge des Schemas:

$$(C_6H_5)_2C:C_6H_4 \begin{cases} H \\ C(C_6H_5)_3 \end{cases} \rightleftarrows \left[(C_6H_5)_2C: C_6H_4 \begin{cases} H \\ \end{cases} \right]^+ + [(C_6H_5)_3C]^-$$

verständlich.

Diese Anschauung ist durch neuere Versuche Schmidlins[5]) wesentlich gestützt, dem es gelang, die Sonderexistenz eines farbigen und farblosen Triphenylmethyls nachzuweisen.

Da v. Baeyer im Gegensatz zu Gomberg an der Ansicht festhält, daß die farbigen Salze und Komplexsalze des Triphenylkarbinols, z. B. die von ihm besonders eingehend untersuchten:

$$Br \cdot C(C_6H_4Cl)_3 \cdot FeCl_3 \text{ und } Cl \cdot C(C_6H_4Br)_3 \cdot FeCl_3$$

---

1) Berl. Ber. 35, 2405.

2) Strauß und Ecker, Berl. Ber. 39, 2977.

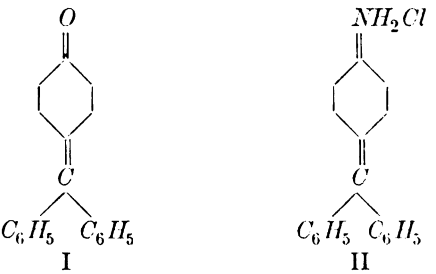
3) Berl. Ber. 39, 628; 41, 83.

4) Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. 43, 443; Gomberg, Berl. Ber. 37, 2851.

5) Berl. Ber. 41, 2471.

nicht chinoid konstituiert sind, so muß man vorläufig annehmen, daß Farbigkeit bei den Triphenylmethanderivaten durch zwei Umstände bedingt sein kann, durch chinoide Umlagerung und Halochromie.

Durch eine eingehende Untersuchung der Oxy- und Aminoderivate des Triphenylkarbinols konnte v. Baeyer seine Ansichten über die chinoide Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe wesentlich präzisieren. Die wichtigsten Resultate dieser Untersuchung[1]) sind folgende: Alle Oxy- und Aminotriphenylkarbinole sind farblos, Farbigkeit tritt erst durch intramolekulare Abspaltung von Wasser auf. Von den monosubstituierten Derivaten sind nur die *p*-ständigen imstande, Wasser abzuspalten, aus dem *p*-Oxytriphenylkarbinol entsteht so das orange Fuchson I aus *p*-Aminotriphenylkarbinolchlorhydrat das ebenso gefärbte Fuchsonimoniumchlorid II. Die singulären Disubstitutionsprodukte verhalten sich in der Sauerstoff- und Stickstoffreihe verschieden. Von den Sauerstoffverbindungen verlieren nur diejenigen ein Molekül Wasser, welche mindestens eine Hydroxylgruppe in *p*-Stellung enthalten; es entstehen so *p*-, *m*- und *o*-Oxyfuchsone; in Alkalien sind alle drei mit intensiver Farbe löslich, beständig ist aber nur die violette *p*-*p*'-Form, die das charakteristische Benzaurinspektrum zeigt.



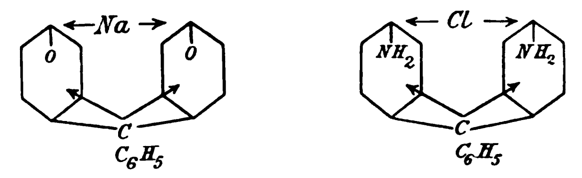
Die salzsauren Salze der singulären[2]) Diaminotriphenylkarbinole zeigen insofern ein den Oxyfuchsonen analoges Verhalten, als nur die *p*-*p*'-Form (Döbners Violett) ein charakteristisches Bandenspektrum gibt, das mit dem Benzaurinspektrum identisch ist. Ähnliches gilt für die singulären Trisubstitutionsprodukte. Nach allem müssen somit zwei Amino- bzw. Oxygruppen in *p*-Stellung stehen, damit aus dem Karbinol der Farbstoff mit dem charakteristischen Bandenspektrum entstehen soll. Diese Bedingungen werden an der Hand einer neuen Formulierung in folgender Weise diskutiert: „Bezeichnet man in dem

---

1) Lieb. Ann. **354**, 152.

2) Unter singulären Substitutionsprodukten versteht der Autor solche, die nur je einen Substituenten im Benzolkern enthalten.

Diaminotriphenylkarbinol die amidierten Benzole mit *a* und *b*, so ist es gleichgültig, ob *a* oder *b* in die chinoide Form *b* übergeht, es kann auch die chinoide Form *a* in die chinoide Form *b* übergehen, ohne daß die Natur der Substanz sich ändert. Denkbar ist daher, daß eine fortwährende Oszillation stattfindet, welche Veranlassung zu rhythmischen Ätherschwingungen geben kann; dasselbe gilt auch für das Natriumsalz des Benzaurins".



Diesen Rhythmus versucht v. Baeyer durch vorstehende Formulierungen plausibel zu machen, wobei die langen Pfeile die hin- und herpendelnde vierte Valenz des Zentralkohlenstoffatoms, die kurzen Pfeile die entsprechende Hin- und Herbewegung des Natrium- und Chlorions bzw. Elektrons bedeuten.

l) Merichinoide Stoffe.

Zu ähnlichen Anschauungen über die Konstitution gewisser chinoider Verbindungen gelangt auch neuerdings Willstätter[1]). Eine eingehende Untersuchung des sogen. Wursterschen Rots, einer intensiv farbigen Verbindung, für die früher von Bernthsen bzw. Nietzki die Formel:

$$HN : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$$

aufgestellt war, ergab, daß diese Verbindung eine andere Zusammensetzung besitzt, daß sie halbchinoid ist, während die ganzchinoide Verbindung, wie die schon früher von Willstätter dargestellten Chinonimide (vgl. S. 293), farblos bzw. schwach farbig ist. Danach mußte das Wurstersche Rot ein Chinhydron, d. h. eine Verbindung eines Chinons mit einem Hydrochinon sein. Zu einer ähnlichen Auffassung der Konstitution stark farbiger chinoider Verbindungen ist übrigens vor Willstätter schon Kehrmann[2]) gelangt. Die starke Farbigkeit der Chinhydrone erklärt Willstätter durch die Annahme, daß die Addition des Chinons und Hydrochinons durch gegenseitige Absättigung der Partialvalenzen beider Verbindungen erfolgt:

---

1) Willstätter und Piccard, Berl. Ber. **41**, 1465.
2) Vergl. Berl. Ber. **41**, 2340.

$O \cdots\cdots OH$

Chinhydron (stark farbig),

$O \cdots\cdots OH$

wonach dem Wursterschen Rot folgende Formel zu erteilen wäre.

H_2Br

$N \cdots\cdots NH_2$

a) b) Wurstersches Rot.

$N \cdots\cdots N(CH_3)_2$

$(CH_3)_2Br$

Den wesentlichen Unterschied zwischen den leicht in die Komponenten dissoziierbaren eigentlichen Chinhydronen und dem Wursterschen Rot, das sich ohne Spaltung tieffarbig in Wasser löst, versucht Willstätter durch die Annahme plausibel zu machen, daß im Wursterschen Salz die Komponenten zu einem Gesamtmolekül verbunden sind, daß sich aber zwischen ihnen noch eine Art von isorropischem Vorgang abspielt, wie ihn Baly und Desch bei einigen Verbindungen annehmen. Für diese teilweise chinoiden stark farbigen Verbindungen schlagen Willstätter und Piccard die Bezeichnung merichinoid vor; im Gegensatz zu den schwach farbigen holochinoiden (z. B. den schwach farbigen Imoniumsalzen aus *p*-Phenylendiamin).

Infolge der Ähnlichkeit zwischen dem Rot von Wurster und dem Fuchsin hinsichtlich der starken Farbigkeit nehmen Willstätter und seine Mitarbeiter auch beim Fuchsin, beim Doebnerschen Violett und ähnlichen Farbsalzen eine merichinoide Konstitution an.

X. Farbänderung bei Salzen infolge von Polymerie.

Daß durch Polymerie bei Salzen Farbänderungen bewirkt werden können, ist auf anorganischem Gebiete in einigen Fällen konstatiert worden; so ist die auffällige Farbänderung bei Kupri- und Kobaltohalogeniden im wesentlichen auf Autokomplexsalzbildung zurückzuführen. Auf organischem Gebiete wurden kürzlich von Hantzsch[1]) gewisse Salze von Akridinbasen, z. B. die *N*-Methylphenylakridoniumhalogenide,

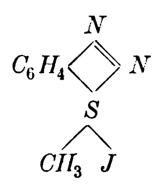
1) Berl. Ber. **42**, 68; vgl. H. Decker, Berl. Ber. **37**, 2938.

genauer untersucht, bei denen die Farben der festen Salze vom Chlorid bis Jodid eine wesentliche Vertiefung aufweisen: das Chlorid ist gelb, das Bromid etwas dunkler, das Jodid braunschwarz. Auch in Lösungen wenig dissoziierender Medien, wie Alkohol und namentlich Chloroform, sind diese Unterschiede in der Farbe vorhanden; parallel damit konnte

$$C \cdot C_6H_5$$
$$C_6H_4 \quad C_6H_4$$
$$N$$
$$CH_3 \quad (Cl \cdot Br \cdot J)$$

nachgewiesen werden, daß in Chloroformlösung das gelbe Chlorid fast monomolekular, das dunkle Jodid hingegen trimolekular ist. Dissoziierende Lösungsmittel wie Wasser lösen das braune Jodid zu monomolekularem gelben Salz.

Das neutrale Methylphenylakridoniumsulfit entsteht in zwei gesonderten Modifikationen, einer tiefgrünen und braunen, von denen letztere nach Analogie mit dem Jodid trimer ist, während erstere trimolekular sein dürfte. Außer den intensiv farbigen Sulfiten existieren noch Doppelsulfite mit Alkalisulfit, z. B. $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 \cdot Me_2SO_3$, die aber sehr wahrscheinlich Pseudosulfite sind und sich von der farblosen Pseudoakridinbase ableiten (vgl. S. 356). Ähnlich verhalten sich die Salze des Methylakridoniums und des Akridoniums; auch das Jodmethylat des *o*-Phenylendiazosulfids:



wurde in zwei Formen, einer stabilen goldgelben und einer labilen schwarzgrünen erhalten, die zweifellos ebenfalls als polymere Formen anzusprechen sind. Die Lösungen der Salze wurden spektralphotometrisch untersucht.

Auch die Silbersalze des 2·4·6-Tribromphenols sind von H. A. Torrey und W. H. Hunter[1]) in zwei Formen erhalten worden, die die Verfasser als chinoid im Sinne folgender Formelbilder ansehen:

1) Berl. Ber. 40, 4332.

weiß, stabil benzoid, rot, labil chinoid.

Nach Hantzsch und Scholtze[1]) geben auch einige Chlorphenole. z. B. 2 · 4 · 6-Trichlorphenol gelbe Silbersalze, während die Jodphenole durchwegs farblose Salze liefern; beide Formen, farblose und farbige, sind lediglich bei den Silbersalzen der Bromphenole beobachtet. Letztere Autoren halten Polymerie als Ursache für die Farbverschiedenheiten für wahrscheinlicher.

XI. Chromoisomerie bei indifferenten Verbindungen.

Den früher beschriebenen Fällen von Chromoisomerie bei Salzen sind äußerlich gewisse bei .indifferenten Verbindungen beobachtete Isomeriefälle ähnlich; so sei an dieser Stelle Gattermanns[2]) Beobachtung registriert, daß sich 3-Nitro-4-Azettoluid in zwei Formen, einer farblosen und einer gelben, erhalten läßt, die sich durch Schmelzen und Impfen mit einem Kristall der gewünschten Form ineinander überführen lassen.

Auch gewisse Derivate höher nitrierter Aniline sowie des Pikramids sind neueren Untersuchungen von Sudborough[3]) zufolge in zwei Modifikationen, meist einer gelben und roten, erhalten worden. z. B. das Di-α-naphtylamin-dinitrobenzol:

$$C_6H_2(NO_2)_2(NHC_{10}H_7)_2 .$$

Vielleicht ist hier auch eine chinoide Umlagerung die Ursache der tieferen Farbe bei dem einen der Isomeren. Auch die Anlagerungsprodukte der Polynitrobenzole an Amine treten nach Untersuchungen des letzten Autors in intensiv farbigen Formen auf, z. B. Trinitrobenzol-Naphtylamin. für die ebenfalls eine chinoide Konstitution, z. B.

1) Berl. Ber. **40**, 4876.

2) Berl. Ber. **18**, 1438; s. ferner Schaum, Ann. **300**, 224; Berl. Ber. **31**, 129.

3) Journ. Chem. Soc. **79**, 522; **83**, 1334; **89**, 583.

```
        H   NH·C10H7
         \ /
          X         OH
    NH2  / \       /
        |   |=N<
        |   |      \\
         \ //        O
          NO2
```

in Betracht zu ziehen ist.

XII. Farbverhältnisse bei Organometallverbindungen, insbesondere bei inneren Komplexsalzen.

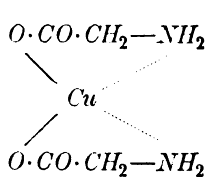
Neuerdings haben Farbänderungen bei gewissen Organometallverbindungen eine allgemeinere Bedeutung erlangt, die nach einem Vorschlag von H. Ley als innere Komplexsalze bezeichnet werden. Zur Charakterisierung dieser Verbindungsklasse[1]) sei folgendes angeführt:

Bei den normalen Salzen $Me''X_2$, z. B. Kupferazetat $Cu(C_2H_3O_2)_2$, ist bekanntlich das Sättigungsbestreben des Metalls nicht befriedigt; das Salz ist imstande, noch weitere Moleküle, z. B. 2 Moleküle Ammoniak, aufzunehmen, wodurch dann eine vollständige Sättigung bzw. eine solche höheren Grades erreicht ist. Mit **Werner** machen wir nun die Annahme, daß in den komplexen Salzen, z. B. $Cu(C_2H_3O_2)_2\,2NH_3$, das Metall mit dem Säurerest durch Hauptvalenzen, die addierten Ammoniakmoleküle durch sekundäre Affinitätskräfte festgehalten werden, die **Werner** Nebenvalenzen nennt, was durch folgende Formulierung zum Ausdruck gebracht werden soll:

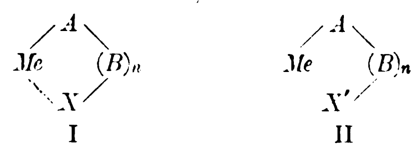
```
O·CO·CH3 NH3
 \      .
  Cu ...          I.
 /      .
O·CO·CH3 NH3
```

Nun sind Metallverbindungen bekannt, die ihrer Zusammensetzung nach gewöhnliche Salze (z. B. binäre, tertiäre usw.) Salze zu sein scheinen, die ihrem Verhalten nach jedoch unzweifelhaft undissoziierte Komplexsalze sind und zweckmäßig innere Komplexsalze genannt werden. Dem Kupferazetat-Ammoniak entspricht als inneres Komplexsalz das Cuprisalz des Glyzins, dessen Formel:

1) **Bruni**, Atti R. Accad. Lincei (5) **13**, II, 26; **Ley**, Ztschr. f. Elektrochem. 1904, S. 954; Berl. Ber. **40**, 699; **Tschugaeff**, Journ. prakt. Chem. **75**, 153; **Werner**, Berl. Ber. **41**, 1062; Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 2. Aufl.



ausdrücken soll, daß die Bindung des Metalls teils durch Neben-, teils durch Hauptvalenzen bewirkt wird. Außer Aminogruppen können auch noch andere Atomkomplexe wie *NH*, *SH*, *NOH* u. a. mit dem Metallatom intramolekular in Beziehung stehen, so daß sehr viele Variationen möglich sind. Innere Komplexsalze sind demnach Metallverbindungen, bei denen dem Säurerest angehörige Atome oder Atomgruppen mit dem Metallatom in einem Affinitätsaustausch stehen. Durch die gleichzeitige Betätigung von Haupt- und Nebenvalenzen sind die Eigenschaften der inneren Komplexsalze I in der Regel völlig abweichend von denen der normalen Salze II,



vor allem hinsichtlich der Dissoziationsverhältnisse und der Farbe. Aus den umfangreichen Untersuchungen Jörgensens, Werners und Pfeiffers geht hervor, daß durch Komplexsalzbildung im gewöhnlichen Sinne, die dem Metallatom bzw. Metallion eigene Lichtabsorption häufig sehr erheblich geändert wird; das gleiche trifft auch für die inneren Komplexsalze zu. Wie die Messungen am Glyzin- und Alaninkupfer bewiesen haben, sind die Spektren der inneren Komplexsalze und der ihnen entsprechenden gewöhnlichen sehr ähnlich und analoges ist auch für die Nickelsalze gefunden worden[1]).

Wie schon aus der Formel I hervorgeht, ist durch die gleichzeitige Betätigung von Haupt- und Nebenvalenzen eine zyklische Anordnung der Atome und Atomgruppen im Molekül des Salzes entstanden. Tschugaeff und Werner haben nun darauf hingewiesen, daß gerade diejenigen inneren Komplexsalze eine besonders große Beständigkeit aufweisen, in deren Molekül ein Fünf- oder Sechsring angenommen werden kann [Kupfersalz des Glyzins, des α-Alanins (5-Ring), des β-Alanins (6-Ring)].

Legen wir das in der vorletzten Formel ausgedrückte allgemeine Schema für ein inneres Komplexsalz zugrunde, so wird, abgesehen

1) H. Ley, Berl. Ber. **42**, 362.

von der Fähigkeit zur Bildung spannungsfreier Ringsysteme, der Zustand des inneren Komplexsalzes noch abhängen von der Atomaffinität, die zwischen dem Schwermetall und dem an dieses gebundenen Atom bzw. Atomkomplex A tätig ist und die u. a. von dem elektrochemischen Charakter der Bestandteile des Salzes mitbestimmt wird[1]. Ferner wird auch die Stärke der Anziehung $Me \ldots\ldots X$ von ausschlaggebender Bedeutung für den Zustand des inneren Komplezsalzes und damit für seine Farbe sein. Letztere Größe entspricht etwa bei gewöhnlichen Komplexsalzen dem reziproken Wert der Zerfallskonstanten.

Nach Analogie mit den gewöhnlichen Komplexsalzen wird die Stärke der Bindung $Me \ldots\ldots X$ z. B. temperaturvariabel sein; wahrscheinlich erklärt sich manche durch Temperaturänderung bewirkte Farbänderung bei inneren Komplexsalzen durch einen Vorgang, den man als „intramolekulare Dissoziation eines Komplexsalzes“ bezeichnen und durch folgende Formulierung plausibel machen könnte:

$$Me \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup A \diagdown}{\diagdown X \diagup} (B)_n \rightleftarrows Me - A - (B)_n - X^{\cdot}.$$

Die Zahl der Wasserstoffverbindungen, die mit Sicherheit innere Komplexsalze bilden, ist bereits als ziemlich groß anerkannt worden; es seien in der folgenden kleinen Übersicht, die auf Vollständigkeit keinen Anspruch macht, besonders diejenigen Verbindungen hervorgehoben, die für das Farbigkeitsproblem von Interesse sind.

1. Aminosäuren, $H_2N \cdot (R)_n \cdot COOH$, bieten die einfachsten Verhältnisse, da hier auch die den inneren Komplexsalzen entsprechenden gewöhnlichen Komplexsalze in der Regel gut untersucht sind.

Die Cuprisalze der aliphatischen α- und β-Aminosäuren, sowohl die an Stickstoff substituierten als auch nichtsubstituierten Verbindungen haben mit dem Glyzinkupfer hinsichtlich der Farbe die größte Ähnlichkeit, die in der folgenden Tabelle genannten Aminosäuren

$NH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$: $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2COOH$

$R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$: $CH_3NH \cdot CH_2 \cdot COOH$; $C_6H_5CH_2 \cdot NH \cdot CH_2COOH$
$NH_2C(CH_3)_2COOH$; $NH_2CH(C_6H_5)COOH$

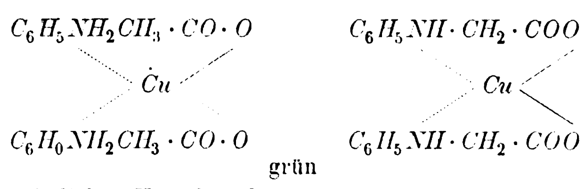
$R_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$: $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$; $(CH_2)_5N \cdot CH_2 \cdot COOH$

bilden sämtliche Cuprisalze, die im festen Zustande blau und deren Lösungen tief violettblau sind. Die Substitution von Wasserstoffatomen der Methylengruppen durch Phenyle scheint keine wesentliche

---

1) Vgl. u. a. H. Ley u. K. Schaefer, Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 690; Berl. Ber. **42**, 366.

Veränderung der Farbe zu bewirken: die Aminophenylessigsäure $NH_2 \cdot CHC_6H_5 \cdot COOH$ bildet wie Aminoessigsäure ein im festen Zustande blaues Kupfersalz. Die Substitution eines Wasserstoffatoms der Aminogruppe durch aromatische Reste bewirkt hingegen eine wesentliche Änderung der Lichtabsorption: die Cuprisalze der Anilinoessigsäure $NHC_6H_5 \cdot CH_2COOH$ sowie der Homologen sind im festen wie gelösten Zustande intensiv grün. Ihnen entsprechen als gewöhnliche Komplexsalze die ebenfals intensiv grünen Verbindungen des Kupferazetats mit Anilin und den homologen Basen, so daß wir folgende Parallele haben:

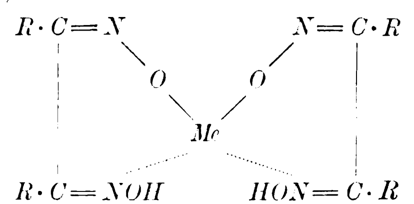


grün

gewöhnliches Komplexsalz inneres Komplexsalz

Die Phenylgruppe beeinflußt die Farbe dieser Komplexe somit in ganz ähnlicher Weise wie die der Kupferalkalikomplexe der Oxysäuren [1]).

2. Dioxime [2]), $R \cdot C(:NOH)C(:NOH)R'$. Ihre inneren Komplexsalze, Dioximine, sind wahrscheinlich im Sinne der Formel



konstituiert. Von den eingehend von Tschugaeff [3]) untersuchten Dioximinen seien folgende genannt:

Dimethylglyoxim, $CH_3C(:NOH)C(NOH)CH_3$: Nickelsalz hochrot.

---

1) Vgl. H. Ley u. O. Erler, Ztschr. f. anorg. Chem. **56**, 401.

2) Auch die Oxysäuren $HO \cdot R \cdot COOH$ (Glykolsäure, Milchsäure, Mandelsäure usw.), ferner die Alkoxysäuren $R'O \cdot R \cdot COOH$ (Äthoxyessigsäure, Phenoxyessigsäure) bilden Cuprisalze von anomalen Eigenschaften; so sind diese Verbindungen wesentlich geringer dissoziiert als die entsprechenden der Karbonsäuren $R \cdot COOH$, auch hinsichtlich der Farbe von diesen durchaus unterschieden. In den genannten Salzen liegen ebenfalls innere Komplexsalze, d. h. innere Hydrate bzw. Alkoholate vor.

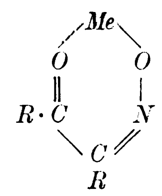
3) Tschugaeff, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 144; Berl. Ber. **39**, 2692; Berl. Ber. **38**, 2520 (Nickelglyoxim).

Methyläthylglyoxim, $C_2H_5C(:NOH)C(:NOH)CH_3$: Nickelsalz braunrot, Platosalz braunrot, Palladosalz gelb.

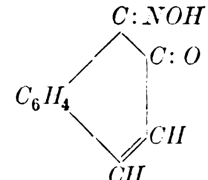
Diphenylglyoxim, $C_6H_5C(:NOH)C(:NOH)C_6H_5$: Nickelsalz braunrot, Platosalz braunrot, Palladosalz orangegelb.

Den Glyoximen schließen sich gewisse Diamidoxime, z. B. Oxalendiamidoxim $NH_2 \cdot C(:NOH)C(:NOH)NH_2$, der Bildung abnorm farbiger innerer Komplexsalze vollständig an [1]).

3. Gewisse Isonitrosoketone, $R \cdot CO \cdot C(:NOH)R$, deren innere Komplexsalze wahrscheinlich nach dem Schema:



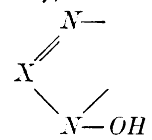
konstituiert sind, nach dem zwischen der Residualaffinität des Karbonylsauerstoffatoms und des Metallatoms ein Ausgleich stattgefunden hat; als Beispiel möge das analytisch-chemisch wichtige Kobaltisalz des Nitroso-β-Naphthols:



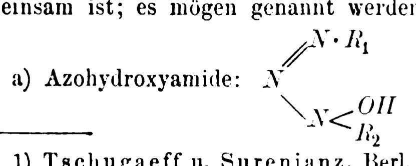
von intensiv roter Farbe genannt werden.

Auch aliphatische Isonitrosoketone bilden in der Regel abnorm farbige Schwermetallsalze, die nach allen Analogien innere Komplexsalze sind.

4. Azylhydroxylamine [2]), denen die Atomgruppierung:



gemeinsam ist; es mögen genannt werden:



1) Tschugaeff u. Surenjanz, Berl. Ber. **40**, 181.

2) Vgl. H. Ley u. P. Krafft, Berl. Ber. **40**, 697.

b) Oxyamidine: $R \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NR_1 \\ \searrow N(OH)R_2 \end{smallmatrix}$

c) Oxyamidoxime: $R \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NOH \\ \searrow N(OH)R_2 \end{smallmatrix}$

d) Oxyguanidine: $R_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \nearrow NR_1 \\ \searrow N(OH)R_2 \end{smallmatrix}$

R bedeuten aliphatische oder aromatische Radikale.

Die inneren Komplexsalze sind im Sinne der Formel:

$$X \begin{smallmatrix} \nearrow NR_1 \searrow \\ \searrow \underset{R_2}{N} - O \nearrow \end{smallmatrix} Me$$

konstituiert, unter ihnen sind die Cuprisalze am meisten charakteristisch, die übereinstimmend braune bis rotbraune Farbe und äußerst geringe Cupriionenkonzentration aufweisen.

5. Äußerst charakteristische innere Komplexsalze derivieren von bestimmten Imidverbindungen, die man wegen ihrer Zugehörigkeit zum Biguanid, der bekanntesten Verbindung dieser Reihe, die Biguanidklasse nennen könnte und die aus den Säureimiden $R \cdot C : O \cdot NH \cdot C : O \cdot R$ dadurch hervorgehen, daß Kohlenwasserstoffreste *R* bzw. Sauerstoffatome suksessive durch Amino- (NH_2-, NHR-, NR_2-) Gruppen bzw. Imino- ($:NH$, $:NR$) Gruppen ersetzt werden[1]). Die genetischen Beziehungen sind am besten an der Hand der folgenden Tabelle ersichtlich (S. 377). Die Verbindungen der ersten Vertikalkolumne bilden entweder normal zusammengesetzte Verbindungen MeX_2 von normaler Farbe, wie Dibenzamid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, das ein blaues, leicht hydrolysierbares Cuprisalz entstehen läßt, in dem jedenfalls kein inneres Komplexsalz vorliegt, oder, wie Biuret IIIa, abnorm zusammengesetzte Schwermetall-Alkalisalze, z. B. ein rotes Kupferalkalisalz. Die Azylharnstoffe scheinen überhaupt nicht zur Salzbildung befähigt zu sein.

Schon der Eintritt einer Iminogruppe in das Molekül des Dibenzamids genügt, um anomale Salze, z. B. mit *Cu*, *Ni*, zu erzeugen. Imidodibenzamid IIa bildet ein hellgraubraunes Cupri- und ein hellgelbes Nickelsalz[2]).

---

1) H. Ley u. F. Müller, Berl. Ber. **40**, 2950.
2) F. Werner, Dissertation, Leipzig 1908.

Von sonstigen Vertretern dieser Imidoverbindungen sei das Triphenyl-guanyl-amidid (IIIb)[1])

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot C:NH \\ | \\ NH \\ | \\ C_6H_5NH\cdot C:NC_6H_5 \end{array}$$

	I	II		III
a)	$R\cdot C:O$ NH $R\cdot C:O$ Säureimid	$R\cdot C:O$ NH $R\cdot C:NH$ Imido-Säureimid		$R\cdot C:NH$ NH $R\cdot C:NH$ Biamidid
b)	$R\cdot C:O$ NH $NH_2\cdot C:O$ Azylharnstoff	$R\cdot C:O$ NH $NH_2\cdot C:NH$ b′ Azylguanidin	$NH_2\cdot C:O$ NH $R\cdot C:NH$ b″ Amidyl-harnstoff	$R\cdot C:NH$ NH $NH_2\cdot C:NH$ Guanylamidid
c)	$NH_2\cdot C:O$ NH $NH_2\cdot C:O$ Biuret	$NH_2\cdot C:O$ NH_2 $NH_2\cdot C:NH$ Guanylharnstoff		$NH_2\cdot C:NH$ NH $NH_2\cdot C:NH$ Biguanid

genannt, das ein tiefgelbes Kobalt-, ein gelbbraunes Cupri- und gelbrotes Nickelsalz liefert, Salze, die sich auch mit ähnlichen Farben in indifferenten Medien, wie Benzol und Chloroform, lösen; ferner Triphenyl-bi-amidid:

$$\begin{array}{c} C_6H_5\cdot C:NH \\ | \\ NH \\ | \\ C_5H_5\cdot C:NC_6H_5\,, \end{array}$$

das ein braunes Kupfer- und gelbes Nickelsalz bildet.

Die am meisten charakteristischen Metallverbindungen geht, wie

---

1) H. Ley u. F. Müller, Berl. Ber. **40**, 2950.

schon seit langem bekannt[1]), das **Biguanid** IIIc ein, dessen hellrotes Cuprisalz die interessanteste Verbindung der ganzen Gruppe ist.

Was die Konstitution aller dieser inneren Komplexsalze betrifft, so ist das Metall wahrscheinlich an Stelle des Wasserstoffatoms der zentralen Imidgruppe eingetreten, während die anderen basischen Amino- und Iminogruppen durch Nebenvalenzen mit dem Metall in Verbindung stehen[2]).

Wie schon hervorgehoben wurde, bildet **Biuret** keine normal zusammengesetzten Salze MeX_2 wie Biguanid; das intensiv rote der bekannten Biuretreaktion zugrunde liegende und zuerst von Schiff[3]) analysierte Salz ist alkalihaltig und entspricht der Formel:

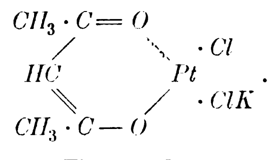
$$Cu[NH \cdot C : O \cdot NH \cdot CO \cdot NH]_2 K_2 .$$

Wahrscheinlich liegen hier gewissermaßen innere Komplexsalze höherer Ordnung vor, bei denen das Schwermetall (Cu, Ni) teils anionisch-komplex gebunden ist, wie in den Kupferalkalisalzen der Oxysäuren, Glykolsäure, Weinsäure (Fehlingsche Lösung), teils aber auch noch durch Nebenvalenzen mit bestimmten Gruppen des Anions, NH_2—, NH=, in Verbindung steht, was die auffällige Farbe dieser Verbindungen erklären würde. Es möge hier Erwähnung finden, daß sich gewisse Oxy- und Aminohydroximsäuren[4]):

$$R\left\langle\begin{matrix} OH \\ C(OH)(:NOH) \end{matrix}\right. \qquad\qquad R\left\langle\begin{matrix} NH_2 \\ C(OH)(:NOH) \end{matrix}\right.$$

z. B. Aminoazethydroximsäure $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NOH)OH$, hinsichtlich der Bildung roter Kupferalkaliverbindungen dem Biuret ganz anolog verhalten.

Kompliziertere innere Komplexsalze liegen ferner in den von Werner[5]) untersuchten Platinchlorür-Azetylazetonaten vor, die folgendermaßen formuliert werden:



Eine sehr interessante Anwendung der Theorie der inneren Kom-

1) Rathke, Berl. Ber. **12**, 777; Emich, Wiener Monatshefte **12**, 17.
2) Berl. Ber. **40**, 2953; ferner Tschugaeff, Berl. Ber. **39**, 3197.
3) Lieb. Ann. **299**, 236
4) Kornagel, Dissertation, Leipzig 1907.
5) Berl. Ber. **34**, 2586; **41**, 1064.

plexsalze ist kürzlich von Werner gemacht worden[1]. Tschugaeff[2]) hat darauf hingewiesen, daß die beizenziehenden Eigenschaften der Isonitrosoketone mit der Bildung zyklischer salzartiger Verbindungen im Zusammenhange stehen. Werner hat nun an einem großen Material gezeigt, daß die Eigenschaften der Farblacke mit den wichtigsten Eigenschaften der inneren Komplexsalze übereinstimmen: das intensiv rote basische Aluminiumsalz des Alizarins (Farblack) formuliert Werner folgendermaßen als inneres Komplexsalz:

O
C
C OH
O O
Al
$(OH)_2$

Ferner konnte er nachweisen, daß in vielen Fällen schwach azide Verbindungen, die innere Komplexsalze bilden (β-Diketone, Isonitrosoketone, Amidoxime, Hydroximsäuren), auch beizenziehende Eigenschaften haben.

Den typischen inneren Komplexsalzen hinsichtlich ihrer Farbe und ihren Dissoziationsverhältnissen ähnlich sind gewisse organische Metallsalze, bei denen aber wahrscheinlich nicht eine Nebenvalenzbetätigung anzunehmen ist, sondern bei denen die abnormen Eigenschaften durch eine besonders starke Atomaffinität zwischen dem Metall und einem dem Säurerest angehörigen Atom bzw. Atomkomplex bedingt werden; es scheint eben, daß bei manchen Schwermetallatomen eine individuelle Vorliebe für andere metalloide Atome vorhanden ist. Bekanntlich weisen gewisse Atomgruppierungen, z. B. mit Eisen-Sauerstoff-, Quecksilber-Stickstoff-, Quecksilber-Kohlenstoffbindung, ferner gewisse Metallverbindungen mit schwefelhaltigen Säureresten häufig sehr beträchtliche Beständigkeit, geringe Metallionenkonzentration und häufig auch abnorme Farbe auf, die zweifellos mit

1) Berl. Ber. **41**, 1062.
2) Journ. f. prakt. Chem. **75**, 88.

der großen Atomaffinität[1]) in Beziehung steht. Es mögen hier folgende Beispiele genannt werden, die teilweise allerdings noch einer eingehenden Untersuchung harren.

1. Ferrisalze der Karbonsäuren; Essigsäure und Homologe, Oxysäuren usw.; die Verbindungen sind teilweise intensiv braun bis rotbraun. Schon W. Wislicenus[2]) machte darauf aufmerksam, daß hier die Eisen-Sauerstoffbindung einen Chromophor darstellt.

2. Das dreiwertige Eisen bildet ferner mit manchen schwefelhaltigen Radikalen sehr wenig dissoziierte Verbindungen, die, wie das bekannteste Beispiel, Ferrirhodanid $Fe(SCN)_3$ intensiv farbig sind.

3. Nickel und Kobalt bilden mit manchen schwefelhaltigen Resten intensiv farbige „Salze" von enorm geringer Ionenkonzentration, als Beispiele mögen die Nickel- und Kobaltverbindungen der Xanthogensäure $C_2H_5O \cdot C:S \cdot SH$ genannt sein.

Das genauere Studium der farbigen Organometalle sowie der inneren Komplexsalze ist auch für das Farbproblem der rein organischen Verbindungen von einigem Nutzen. Es wurde schon wiederholt darauf hingewiesen, das die strukturchemischen Anschauungen auch in der organischen Chemie nicht ausreichen, um feinere Bindungsverhältnisse innerhalb des Moleküls zu erklären, die mit der Lichtabsorption desselben im Zusammenhang stehen (Kauffmann, Baly). Auch den durch Valenzen gewöhnlicher Art gebundenen organischen Radikalen muß man ähnlich den Metallen Residualaffinitäten zuschreiben und die Art und Weise ihrer Betätigung spielt wie bei den inneren Komplexsalzen für die Farbigkeit des Moleküls eine wichtige Rolle. Bei letzteren Verbindungen werden aber alle Nebenvalenzbetätigungen am vorbildlichsten studiert werden können, da bei Gegenwart eines Metalls die Beziehungen zu anderen physikalischen Eigenschaften in vielen Fällen exakter durch Maß und Zahl ausdrückbar sind, als bei Gegenwart eines organischen Radikals. Schließlich sind die farbigen Metalle unsere einfachsten Chromophore, die schon aus diesem Grunde eines eingehenden Studiums wert sind.

1) Vgl. H. Ley u. K. Schaefer, Ztschr. f. phys. Chem. **42**, 692.

2) Sammlung Ahrens 1897, Tautomerie.

(Eingegangen 17. Juni 1909.)

Bericht über das Uran und seine ersten Zerfallsprodukte.

Von **Stefan Meyer.**

Literaturübersicht.

1. H. Becquerel, Sur les radiations émises par phosphorescence. C. r. **122**, 420, 1896.
2. H. Becquerel, Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents. C. r. **122**, 501, 1896.
3. H. Becquerel, Sur quelques propriétés nouvelles des radiations invisibles émises par divers corps phosphorescents. C. r. **122**, 559, 1896.
4. H. Becquerel, Sur les radiations invisibles émises par les sels d'uranium. C. r. **122**, 689, 1896.
5. H. Becquerel, Sur les propriétés différentes des radiations invisibles émises par les sels d'uranium, et du rayonnement de la paroi anticathodique d'un tube de Crookes. C. r. **122**, 762, 1896.
6. H. Becquerel, Émission de radiations nouvelles par l'uranium metallique. C. r. **122**, 1086, 1896.
7. H. Becquerel, Sur diverses propriétés des rayons uraniques. C. r. **123**, 855, 1896.
8. G. Sagnac, Les expériences de M. H. Becquerel sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents et par les sels d'uranium. Journ. de phys. **5**, 193, 1896.
9. P. Spies, Fluoreszenzerregung durch Uranstrahlen. Verh. d. D. phys. Ges. **15**, 101, 1896.
10. H. Becquerel, Recherches sur les rayons uraniques. C. r. **124**, 438, 1897.
11. H. Becquerel, Sur la loi de la décharge dans l'air de l'uranium électrisé. C. r. **124**, 800, 1897.
12. J. J. Borgmann, La thermoluminescence provoquée par les rayons de M. Röntgen et les rayons de M. Becquerel. C. r. **124**, 895, 1897.
13. A. Miethe, Strahlen von Urankaliumsulfat. Intern. phot. Monatsschr. f. Med. **4**, 63, 1897.
14. E. Villari, Sulla proprietà scaricatrice prodotta nei gas dall'uranite. Rend. Acc. sc. fis. e mat. **3**, 149, 1897; Cim. **7**, 46, 1898.
15. C. T. R. Wilson, On the action of uranium rays on the condensation of water vapour. Proc. Cambr. Phil. Soc. **9**, 333, 1897; Proc. roy. Soc. London **64**, 127, 1898.
16. J. C. Beattie and M. Smoluchowski de Smolan, Conductance produced in gases by Röntgen rays, by ultraviolet light and by uranium and some consequences there of. Phil. mag. **43**, 418, 1897.
17. J. C. Beattie and Lord Kelvin, On the electrification of air by uranium and its compounds. Phil. mag. **44**, 102, 1897; Proc. Roy. Soc. Edinb. **21**, 466, 1897.

18. Lord Kelvin, On the sign of electrification found in air drawn from space surrounding electrified uranium. Phil. mag. **44**, 107, 1897.
19. Lord Kelvin, J. C. Beattie and M. Smoluchowski de Smolan, Experiments on the electrical phenomena produced in gases by Röntgen rays, by ultraviolett light and by uranium. Proc. roy. Soc. Edinb. **21**, 393, 1897.
20. Lord Kelvin, J. C. Beattie and M. Smoluchowski de Smolan, On electric equilibrium between uranium and an insulated metal in its neighbourhood. Proc. roy. Soc. Edinb. **22**, 131, 1898; Nature **55**, 447, 1897; Phil. mag. **45**, 277, 1898.
21. Lord Kelvin, J. C. Beattie and M. Smoluchowski de Smolan, Continuations of experiments on electric properties of uranium. Proc. roy. Soc. Edinb.; Nat. **56**, 20, 1897.
22. M. Curie, Rayons émis par les composés de l'uranium et du thorium. C. r. **126**, 1101, 1898.
23. J. Elster und H. Geitel, Versuche an Becquerelstrahlen. Wied. Ann **66**, 735, 1898.
24. P. Curie et M. Curie, Sur une substance nouvelle radioactive dans la pechblende. C. r. **127**, 175, 1898.
25. C. Friedel et E. Cumenge, Sur un nouveau minerai, la carnotite. C. r. **128**, 532, 1899.
26. H. Becquerel, Note sur quelques propriétés du rayonnement de l'uranium et des corps radioactifs. C. r. **128**, 771, 1899.
27. E. Rutherford, Uranium radiation and the electrical conduction produced by it. Phil. mag. **47**, 109, 1899.
28. E. Rutherford and R. B. Owens, Thorium and uranium radiation. Canada trans. **5**, 9, 1899; (Beibl. **25**, 156, 1901).
29. J. Elster und H. Geitel, Weitere Versuche an Becquerelstrahlen. Wied. Ann. **69**, 673, 1899.
30. W. Crookes, Radioactivity of uranium. Proc. roy. Soc. London **66**, 409, 1900; Chem. News **81**, 253, 1900.
31. H. Becquerel, Note sur le rayonnement de l'uranium. C. r. **130**, 1583, 1900.
32. H. Becquerel, Sur le rayonnement de l'uranium. C. r. **131**, 137, 1900.
33. Oechsner de Coninck, Etude du nitrate d'uranium. C. r. **131**, 1219 und 1303, 1900.
34. H. Becquerel, Sur le rayonnement de l'uranium et sur diverses propriétés physiques du rayonnement des corps radioactifs. Rapp. Congr. Int. d. Phys. Paris III, 47, 1900.
35. J. Aloy, Sur une méthode nouvelle de détermination du poids atomique de l'uranium. C. r. **132**, 551, 1901.
36. H. Becquerel, Sur quelques observations faites avec l'uranium à de très basses températures. C. r. **133**, 199, 1901.
37. H. Becquerel, Sur la radioactivité de l'uranium. C. r. **133**, 977, 1901.
38. H. Becquerel, Sur quelques propriétés du rayonnement des corps radioactifs. C. r. **134**, 208, 1902.

39. E. Rutherford and H. T. Brooks, Comparison of the radiations from radioactive substances. Phil. mag. **4, 1,** 1902.
40. E. Rutherford and S. G. Grier, Deviable rays of radioactive substances. Phil. mag. **4,** 315, 1902; Phys. Z. **3,** 385, 1902.
41. F. Soddy, The radioactivity of uranium. Journ. of the chem. Soc. Trans. **81,** (2) 860, 1902; Proc. chem. Soc. **18,** 121, 1902; Chem. News **85,** 262; **86,** 199, 1902.
42. E. Rutherford, Penetrating rays from radioactive substances. Nat. **66,** 318, 1902; Phys. Z. **3,** 517, 1902.
43. T. W. Richards and Merigold, Atomgewicht von Uranium. Proc. Am. Ac. of arts and sciences 1902.
44. E. Rutherford and F. Soddy, The radioactivity of uranium. Phil. mag. **5,** 441, 1903.
45. J. Härden, Über das Leuchten des Urannitrates. Phys. Ztschr. **4,** 306, 1903.
46. H. Becquerel, Sur la lumière émise spontanément par certains sels d'uranium. C. r. **138,** 184, 1904.
47. St. Meyer und E. R. v. Schweidler, Über den Einfluß von Temperaturänderungen auf radioaktive Substanzen. Phys. Z. **5,** 319, 1904.
48. St. Meyer und E. R. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen I. Über den Einfluß von Temperaturänderungen und über die durch Pechblende induzierte Aktivität. Wiener Sitzber. **113,** 763, 1904.
49. E. Rutherford, Der Unterschied zwischen radioaktiver und chemisch er Verwandlung. Dieses Jahrb. I, 103, 1904.
50. B. B. Boltwood, The ratio of radium to uranium in some minerals. Sill. j. **18,** 97, 1904; Eng. and Min. Journ. **77,** 756; Nature **70,** 80, 1904.
51. R. J. Strutt, Relation between uranium and radium in some minerals. Nat. **70,** 222, 1904.
52. H. N. Mc. Coy, Über das Entstehen des Radiums. Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 2641, 1904.
53. R. J. Meyer und F. Wendel, Uranyldoppelnitrate. Ber. d. D. chem Ges. **36,** 4055, 1903.
54. E. Rimbach, Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. Ber. d. D. chem. Ges. **37,** 486, 1904.
55. St. Meyer und E. R. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen II. Über die Strahlung des Urans. Wiener Sitzber. **113,** 1057, 1904.
56. W. C. D. Whetham, The life-history of radium. Nat. **70,** 5, 1904.
57. F. Soddy, The life-history of radium. Nat. **70,** 30, 1904.
58. J. Joly, The source of radium. Nat. **70,** 80, 1904.
59. J. Joly, Origin of radium. Nat. **70,** 246, 1904.
60. F. Soddy, The origin of radium. Nat. **71,** 294, 1905.
61. W. C. D. Whetham, The origin of radium. Nat. **71,** 318, 1905.
62. B. B. Boltwood, The origin of radium. Phil. mag. **9,** 599, 1905.
63. F. Soddy, The production of radium from uranium. Phil. mag. **9,** 768, 1905.

64. R. J. Strutt, On the radioactive minerals. Proc. roy. Soc. London **76**, 88, 1905.

65. R. J. Strutt, Note supplementary to a paper „on the radioactive minerals". Proc. roy. Soc. London **76**, 312, 1905.

66. V. Achtner, Untersuchung verschiedener Mineralien auf Radioaktivität. Karlsbad 1905; Chem. Zentralbl. **2**, 567, 1905.

67. J. Danne, Sur un nouveau minéral radifère. C. r. **140**, 241, 1905.

68. E. Rutherford and B. B. Boltwood, The relative proportion of radium and uranium in radioactive minerals. Sill. j. **20**, 55, 1905.

69. B. B. Boltwood, The production of radium from uranium. Sill. j. **20**, 239, 1905.

70. R. J. Strutt, The rate of formation of radium. Nat. **72**, 365, 1905.

71. T. Godlewski, Some radioactive properties of uranium. Phil. mag. **10**, 45, 1905 und Krak. Anz.

72. H. Becquerel, Sur quelques expériences relatives à l'activation par l'uranium. C. r. **141**, 87, 1905.

73. H. N. Mc. Coy, The relation between the radioactivity and the composition of uranium compounds. Phil. mag. **11**, 176, 1905; Am. phys. Soc. 21./IV. 1905; Phys. rev. **20**, 381, 1905.

74. St. Meyer und E. R. v. Schweidler, Untersuchungen über radioaktive Substanzen IX. Einige Versuche über die Absorption der α-Strahlung in Aluminium. Wiener Sitzber. **115**, 713, 1906.

75. W. Marckwald, Über die Radioaktivität der Uranyldoppelsalze. Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 200, 1906.

76. F. Wächter, Über das Verhalten der radioaktiven Uran- und Thoriumverbindungen im elektrischen Lichtbogen. Wiener Sitzber. **115**, 1247, 1906.

77. W. Marckwald, Über Uranerze aus Deutsch-Ostafrika. Zentralbl. f. Min. S. 761, 1906.

78. E. Rutherford and B. B. Boltwood, The relative proportion of radium and uranium in radioactive minerals. Sill. j. **22**, 1, 1906.

79. B. B. Boltwood, Note on the production of radium by actinium. Sill. j. **22**, 537, 1906; Nat. **75**, 54, 1906; Phys. Z. **7**, 915, 1906.

80. E. Rutherford, The production of radium from actinium. Nat. **75**, 270, 1906.

81. W. H. Bragg, On the α particles of uranium and thorium. Phil. mag. **11**, 754, 1906.

82. J. A. Crowther, On the coefficient of absorption of the β rays from uranium. Phil. mag. **12**, 379, 1906.

83. R. B. Moore and H. Schlundt, Some new methods for separating uranium X from uranium. Phil. mag. **12**, 393, 1906.

84. E. Rutherford, On the distribution of the intensity of the radiation from radioactive sources. Phil. mag. **12**, 152, 1906.

85. H. N. Mc. Coy und H. M. Goettsch, Die Absorption der α-Strahlen des Uraniums. Journ. Am. Chem. Soc. **28**, 1555, 1906; Chem. Zentralbl. **2**, 1810, 1906.

86. H. M. Goettsch, Absorption coefficients of uranium-compounds. Journ. Am. Chem. Soc. **28**, 1541, 1906; Chem. Zentralbl. **2**, 1809, 1906.
87. M. Levin, Über einige radioaktive Eigenschaften des Uraniums. Phys. Z. **7**, 692, 1906.
88. H. N. Mc. Coy and W. H. Ross, The relation between uranium and radium. Phys. rev. **24**, 124, 1907.
89. M. Levin, Über einige Eigenschaften des Uraniums und Aktiniums. Phys. Z. **8**, 129, 1907.
90. M. Levin, Die Strahlung des *UX*. Phys. Z. **8**, 585, 1907.
91. B. B. Boltwood, On the ultimate disintegration products of the radioactive elements II. The disintegration products of uranium. Sill. j. **23**, 77, 1907; Phys. Z. **8**, 97, 1907.
92. M. Levin, Notiz über den Radiumgehalt von Uranpräparaten. Phys. Z. **8**, 802, 1907.
93. B. B. Boltwood, Mitteilung über ein neues radioaktives Element. Phys. Z. **8**, 884, 1907; Sill. j. **24**, 370, 1907.
94. E. Rutherford, The origin of radium. Nat. **76**, 126, 1907.
95. F. Soddy, The origin of radium. Nat. **76**, 150, 1907.
96. B. B. Boltwood, The origin of radium. Nat. **76**, 293, 1907.
97. B. B. Boltwood, The origin of radium. Nat. **76**, 544, 1907.
98. B. B. Boltwood, The origin of radium. Nat. **76**, 589, 1907.
99. F. Soddy and T. D. Mackenzie, The relation between radium and uranium. Phil. mag. **14**, 272, 1907.
100. E. Rutherford, On the production and origin of radium. Phil. mag. **14**, 733, 1907.
101. E. Rutherford, The velocity and energy of the α-particles from radioactive substances. Phil. mag. **13**, 110, 1907.
102. V. F. Heß, Über das Uran X und die Absorption seiner α-Strahlung. Wiener Sitzber. **116**, 109, 1907.
103. H. N. Mc. Coy and W. H. Ross, The specific radioactivity of uranium. Proc. of the Am. chem. Soc. **29**, 1698, 1907.
104. H. W. Schmidt, Über Reflexion und Absorption von β-Strahlen. Ann. d. Phys. **23**, 671, 1907.
105. O. Hahn, The origin of radium. Nat. **77**, 30, 1907.
106. T. H. Laby, The total ionisation of various gases by the α-rays of uranium. Proc. roy. Soc. London **79**, 206, 1907.
107. A. Lancien, Sur une combination molybdo-uranique. C. r. **144**, 1434, 1907.
108. B. Szilard, Sur la radioactivité du molybdate-d'uranyle. C. r. **145**, 480, 1907.
109. E. Wedekind, Notiz über die Demonstration der Radiumemanation und die Radioaktivität des Uranylmolybdates. Chem.-Ztg. **31**, 1108, 1907.
110. A. v. Bartal, Über Lanciens radioaktive Molybdänverbindung. Chem.-Ztg. **31**, 1156, 1907.
111. F. Bordas, Recherche de l'hélium dans les minérais contenant de l'uranium. C. r. **146**, 896, 1908.

112. L. Haitinger und K. Ulrich, Bericht über die Verarbeitung von Uranpecherzrückständen. Wiener Sitzber. **117**, 619, 1908.
113. H. Schlundt und R. B. Moore, Ein anormales Verhalten in der Radioaktivität einiger Uranverbindungen. Phys. Z. **9**, 81, 1908.
114. O. Hahn und L. Meitner, Über die Absorption der β-Strahlen einiger Radioelemente. Phys. Z. **9**, 321, 1908.
115. H. Greinacher, Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern. Phys. Z. **9**, 385, 1908; Phys. Z. **10**, 145, 1909.
116. H. W. Schmidt, Über die Strahlenverteilung an radioaktiven Körpern. Phys. Z. **9**, 537, 1908.
117. M. Levin, Die Strahlung des *UX*. Phys. Z. **9**, 655, 1908.
118. O. Hahn, Die Muttersubstanz des Radiums. Ber. d. D. chem. Ges. **40**, 445, 1908.
119. V. M. Goldschmidt, Radioaktivität als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen I und II. Ztschr. f. Krist. **44**, 545; **45**, 490, 1908.
120. W. H. Bragg and J. P. V. Madsen, The quality of the secondary Ionisation due to β-rays. Phil. mag. **16**, 692, 1908.
121. J. A. Crowther, On the scattering of the β-rays from uranium by matter. Proc. roy. soc. London **80**, 186, 1908; Le Radium V, 76, 1908.
122. F. Soddy, Attempts to detect the production of helium from the primary radioelements. Phil. mag. **16**, 513, 1908.
123. F. Soddy, Production of helium from uranium. Nat. **79**, 129, 1908; Le Radium **5**, 361, 1908; Phys. Z. **10**, 41, 1909.
124. R. J. Strutt, Radioactive changes in the earth. Nat. **79**, 206, 1908.
125. F. Soddy, The relation between uranium and radium III. Phil. mag. **16**, 632, 1908.
126. B. B. Boltwood, On the radioactivity of uranium minerals. Sill. j. **25**, 269, 1908.
127. B. B. Boltwood, On the life of radium. Sill. j. **25**, 493, 1908.
128. H. N. Mc. Coy and G. C. Ashman, The preparation of urano-uranic oxide, U_3O_8, and a standard of radioactivity. Sill. j. **26**, 521, 1908; Le Radium **5**, 362, 1908.
129. F. Soddy, The product and rays of uranium *X*. Nat. **79**, 366, 1909; Le Radium **6**, 53, 1909.
130. F. Soddy and S. Russell, The γ rays of uranium. Nat. **80**, 7, 1909; Phys. Z. **10**, 249, 1909.
131. F. Soddy, The rays of uranium *X*. Nat. **80**, 37, 1909.
132. F. Soddy, The production of radium from uranium. Nat. **80**, 308, 1909; Phys. Z. **10**, 396, 1909.
133. J. Danne, Sur un nouveau produit radioactif de la série de l'uranium. C. r. **148**, 337, 1909; Le Radium **6**, 42, 1909.
134. E. Gleditsch, Sur le radium et l'uranium contenus dans les minéraux radioactifs. C. r. **148**, 1451, 1909.
135. N. Campbell, The absorption of β rays by liquids. Phil. mag. **17**, 180, 1909.
136. H. W. Schmidt, Über die Strahlung des *UX*. Phys. Z. **10**, 6, 1909.

137. St. Meyer und E. R. v. Schweidler, Über das Vorkommen von Ionium in den Rückständen der Pechblende. Wiener akad. Anz. 11./VI. 1909.
138. R. W. Forsyth, The effect of temperature on the rate of production of uranium X, Phil. mag. **18**. 207, 1909.
139. B. Keetman, Über die Auffindung des Ioniums. Diss. Berlin, Juli 1909.

Zusammenfassende Darstellungen:

I. H. Becquerel, Recherches sur une propriété nouvelle de la matière. Paris 1903.
II. E. Rutherford, Radioactivity. 2. ed. Cambridge 1905. Deutsch von E. Aschkinaß, Berlin 1907.
III. E. Rutherford, Der Ursprung des Radiums. Bericht in diesem Jahrb. V, S. 153, 1908.
IV. H. W. Schmidt, Bericht über den Durchgang der β-Strahlen durch feste Materie. Dieses Jahrb. V, S. 451, 1908.

I. Einleitung.

Die Geschichte der Entdeckung der Uranstrahlen durch H. Becquerel ist wiederholt geschildert worden; am ausführlichsten durch ihn selbst (I), und J. Stark hat erst kürzlich in seinem Nachruf [1]) auf diesen Forscher den ersten Entwickelungsgang dargestellt.

Es mag also nur kurz daran erinnert werden, daß, ausgehend von der irrigen Meinung, daß phosphoreszierende Körper den Röntgenstrahlen analoge Strahlen auszusenden vermöchten, H. Becquerel zunächst zur Entdeckung der nach ihm benannten Strahlen und dann allmählich zu der Erkenntnis geführt wurde, daß die vorhandene Menge an Uranatomen für die Intensität der Strahlung allein maßgebend sei.

Der Entdeckung der Wirkung auf photographische Platten, zum Teil durch Licht vollkommen absorbierende Medien hindurch, folgte bald diejenige der Ionisierung und Leitendmachung der Luft und deren Messung mittelst des Sättigungsstromes, sowie die der Fluoreszenz erregenden Wirkungen. Auch wurde bald der Versuch gemacht, die Strahlen durch ihre verschiedene Absorption zu charakterisieren.

Anfänglich gefundene Reflexion, Polarisation und andere dem gewöhnlichen Lichte verwandte Erscheinungen konnten nicht bestätigt werden.

Fußend auf der Erkenntnis, daß die Radioaktivität der Uransalze nur dem Urangehalt proportional sei, waren dann P. und M. Curie dazu gelangt, aus Mineralien wie Uranpechblende und Chalkolit, die eine

1) Dieses Jahrb. V, S. 391, 1908.

größere Aktivität zeigten, als dem Urangehalt entsprach, Polonium und Radium abzuscheiden. Und da auch die Aktivität des Thoriums erkannt war und nicht lange danach Aktinium und Radioblei abgeschieden wurden, ließ das Studium aller dieser neuen Körper dasjenige des Uraniums ein wenig in den Hintergrund treten.

Erst als Crookes (30), von der Ansicht ausgehend, daß die Aktivität des Urans vielleicht nur einer Zumengung eines besonders aktiven Körpers zu verdanken sei, Trennungsversuche machte und dabei scheinbar von Erfolg begleitet war, kamen neue Erkenntnisse zutage. Crookes hatte gezeigt, daß man bei Lösung von Uranylnitrat in Methyläther im gelösten Teil eine Substanz erhielt, die durch leicht absorbierende Medien hindurch nicht mehr auf die photographische Platte wirkte, während der nichtlösliche Teil stark aktiv war. Den letzteren bezeichnete er als UX.

Auch Becquerel gelang eine analoge Trennung und zwar durch Baryumsulfatfällung aus einer Urannitratlösung. Der gelöste Teil war „unwirksam"; der ausgefällte Körper stark aktiv.

Aber das Verhalten war kein konstantes. UX verlor seine Aktivität, während das von UX befreite U dieselbe wieder erhielt. Rutherford und Soddy (44) gelang es hier zu zeigen, daß der Abfall der Aktivität dem Gesetze $J = J_0\, e^{-\lambda t}$ gehorcht, worin die Zerfallskonstante $\lambda = 3{,}6 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{sec}}$ oder die Halbierungskonstante $T = 22$ Tage war, und daß in gleichem Tempo U seine verlorene Aktivität entsprechend $J = J_\infty\, (1 - e^{-\lambda t})$ wiedergewinnt.

Damit fand die Rutherford-Soddysche Zerfallshypothese eine wesentliche Stütze und die Annahme, daß UX aus U im Sinne dieser Theorie gebildet wird, erfuhr seither keinen Widerspruch.

Es folgte die Erkenntnis, daß das von UX befreite U nicht inaktiv geworden sei, sondern nur deshalb photographische Versuche erfolglos blieben, weil U nur mehr leicht absorbierbare α-Strahlen enthielt, während UX den Träger der β-Strahlen darstellt (40), (41). Absorptionsversuche und Ablenkungsversuche im Magnetfeld hatten dies sichergestellt. Die Kenntnis der zugrunde liegenden Meßmethoden ist in diesem Bericht vorausgesetzt.

Im folgenden soll von der Besprechung der zahlreichen von besserer Erkenntnis überholten Versuche, die die Uranstrahlenforschung begleitet haben und die heute als erledigt gelten können, abgesehen und er Stand unseres derzeitigen Wissens zu charakterisieren versuchte

werden. Im Literaturverzeichnisse finden sich jedoch auch die im weiteren Text unberücksichtigten Arbeiten angeführt.

II. Uranpräparate als Standard für Aktivitätsmessungen.

Das Uran ist die leichtest beschaffbare aller radioaktiven Substanzen und da es nicht wie Thor eine Emanation abgibt und in ziemlich einfacher Weise von Spuren von Radium und Aktinium befreit werden kann, lag der Gedanke nahe, dasselbe als Maßeinheit für radioaktive Messungen zu verwenden.

In dieser Hinsicht war zuerst von H. Becquerel metallisches Uran vorgeschlagen worden [1]).

St. Meyer und E. v. Schweidler (55) haben dann beantragt, Normallösungen von Uranylnitrat zu verwenden und gezeigt, daß die Strahlung proportional der Oberfläche und bei etwas über 1 cm Dicke der Lösung von dieser unabhängig ist. Die Abhängigkeit von der Konzentration ist durch eine einfache Kurve dargestellt.

Durch die exakten Angaben Oechsner de Conincks (33) über Gehalt und Dichte von Urannitratlösungen ist die Herstellung solcher Normallösungen erleichtert.

Freilich findet N. Campbell (135), daß für Salzlösungen das Verhältnis von Absorption zu Dichte keine einfachen Beziehungen liefere. Es kann vorkommen, daß die Absorption für eine Lösung größer ist sowohl wie die des Lösungsmittels als der gelösten Substanz, sowie, daß sie kleiner ist als beide. (Dabei waren die Lösungen auf Filtrierpapier aufgetragen, was vielleicht nicht einwandfrei ist.)

Neuerdings haben H. N. Mc Coy und seine Mitarbeiter im Uranoxyd U_3O_8 ein Standardmedium zu schaffen gesucht (73), (85), (86), (88), (103), (128).

Die Haupterfordernisse dafür sind: 1. komplette Befreiung von Radium und anderen aktiven Substanzen; 2. definierte Oxydstufe; 3. Bereitung gleichmäßiger Oxydschichten; 4. Berücksichtigung der β-Strahlung.

Durch Erhitzung eines Uranoxyds an freier Luft auf 700° C läßt sich verläßlich die Verbindung U_3O_8 erzielen; gleichmäßige Schichten etwa 7 cm im Durchmesser (0,6—0,8 gr wiegend) haben definierte konstante α-Aktivität und werden als Standard empfohlen.

Die Gesamtaktivität von U ist 796 mal so groß als die einer

---

1) Vgl. hierzu J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases, S. 282.

U_3O_8-Schicht von 1 cm² Fläche und einer Dicke, die so groß ist, daß die maximale Aktivität erreicht ist. Unter Voraussetzung dieser Zahl berechnet sich der Sättigungsstrom für 1 gr U in sehr dünner Schicht zu $i = 4{,}61 \cdot 10^{-10}$ A.

Setzt man mit Rutherford und Boltwood den Strom für 1 gr reinen Ra-Metalles $i_{Ra} = 5{,}94 \cdot 10^{-4}$ A, so ergibt sich das Verhältnis der Aktivitäten von Ra zu U als $1{,}29 \cdot 10^6$.

In dünner Schicht von Uranpräparaten macht die β-Strahlung etwa ein Prozent der Aktivität aus (40). Rutherford und Grier haben das Verhältnis der Anzahl der durch β-Strahlung, zu der Anzahl der durch α-Strahlen erzeugten Ionen als 0,0074 bestimmt. (Der Wert macht jedoch keinen Anspruch auf besondere Genauigkeit, da die β-Strahlung bei der gewählten Anordnung nicht vollständig absorbiert war.)

Da man jederzeit aus dem leicht zu messenden Sättigungsstrom und der Kapazität der Versuchsanordnung die Aktivität einer Substanz in absolutem Maße bestimmen kann, erscheinen alle Vorschläge für Wahl einer Standardsubstanz von nicht allzu großer Bedeutung.

III. Trennungsmethoden für U und UX[1]).

Um die als selbständige Produkte erkannten Substanzen U und UX gesondert untersuchen zu können, galt es zunächst, Methoden zu finden, welche die Trennung in verläßlicher und tunlichst vollkommener Weise durchzuführen gestatten.

Als solche Trennungsverfahren, die je nach dem Zwecke der Untersuchung zur Verwendung gelangen können, sind die folgenden festgestellt worden.

1. Löst man Uranylnitrat in Wasser, so erweist sich UX löslicher als Wasser (71), (87), d. h. bei fraktionierter Kristallisation reichert sich das UX in den Mutterlaugen an; die Trennung bleibt unvollständig.

2. Bei Lösung in Methyl- oder Äthyläther (30), (55) erfolgt die Trennung im gleichen Sinne und vollständiger.

3. Noch geeigneter zur Abscheidung zeigt sich der Unterschied der Löslichkeit des U und UX in anderen organischen Lösungsmitteln (83). Als solche können verwendet werden Azeton, Äthylalkohol, Äthylazetat, Methylalkohol, Methylazetat, Amylalkohol.

---

1) Vergl. hierzu auch Abschnitt VI, C.

Azeton und Methylazetat ergeben dabei quantitativ die besten Resultate (102).

4. Fällt man aus einer Uransalzlösung einen Baryum- oder Kalziumzusatz (31), (32), (37), (87) durch Sulfatfällung, so reißt man (als Adsorptionsvorgang) das UX mit. Man erhält letzteres dann aber beschwert durch entsprechend große Mengen von Baryum- oder Kalziumsulfat.

5. Zusatz von Ammoniak im Überschuß zu Uranylnitratlösung ergibt eine Fällung von gelbem Ammoniumuranat, das das UX mitführt (30).

U löst sich in überschüssigem Ammoniumkarbonat; UX bleibt unlöslich und kann abfiltriert werden (30). Hierzu ist (113) ergänzend zu bemerken, daß dabei starke Abhängigkeit von der Konzentration konstatiert wurde. Bei Verwendung von $^1/_2$-Normal-Ammoniumkarbonatlösung geht die Trennung recht gut; wird jedoch die Konzentration gesteigert, so wird die Trennung schlechter. UX ist zwar in einer verdünnten Lösung von Ammoniumkarbonat einigermaßen unlöslich, in einer konzentrierten dagegen ganz löslich. Setzt man einer nahezu gesättigten Lösung von Uranylnitrat eine heiße, vierfache Normallösung von Ammoniumkarbonat zu, so erhält man bei der Abkühlung einen leichten gelben, kristallinischen Niederschlag von Uranylammoniumkarbonat $UO_2CO_3\,2\,(NH_4)_2CO_3$. Alles UX bleibt in der Lösung, nicht im Niederschlag.

6. Kocht man eine Uransalzlösung mit Tierkohle, so wird das UX von der Kohle adsorbiert (72), (87). Da man die Kohle wegbrennen kann, so liefert das eine Methode, um ziemlich reine UX-Produkte zu erhalten. Jedoch erhält man so nicht das gesamte UX und ist nicht imstande, auf diese Art UX-freie U-Lösungen zu gewinnen (102).

7. Am vollständigsten gelingen Trennungen, wenn man einer Azeton- oder Methylazetatlösung (wie 3) frisches Ferrihydroxyd zusetzt. Überhaupt sind anscheinend für gute Trennungen Adsorptions-Erscheinungen in erster Linie maßgebend. Man erhält nach diesem Verfahren (83), (102) die Trennung so weit, daß das U nur mehr 0,4 bis 0.6 Prozent der β-Strahlung behält.

Aus obigem kombinierte Methoden (z. B. Baryumsulfatfällung und Azetontrennung) liefern sehr aktive Präparate. So erhielt Schmidt (136) ein UX, das etwa 5000mal so aktiv war, wie das gleiche Gewicht Ausgangsmaterial.

IV. Strahlung des U.

Das von UX befreite Uran U sendet bloß α-Strahlen aus (40), (41).

Dies wurde durch Messung der Ionisation der Luft nach elektrischer Methode erwiesen, indem die Strahlung einerseits sehr leicht absorbierbar ist, anderseits diese wenig durchdringlichen Strahlen im Magnetfelde nicht (richtiger, in nicht leicht meßbarem Ausmaße) abgelenkt werden.

Es gelang jedoch H. Becquerel (38), (I, S. 300) nicht, selbst in geringer Distanz weniger Millimeter, Wirkungen dieser Strahlen auf der photographischen Platte zu erzielen. Dabei hatte er die β-Strahlen durch ein Magnetfeld von 1350 Gauß abgelenkt und die Expositionsdauer auf 20 bis 42 Tage ausgedehnt.

Auch Soddy gelang es mit von UX befreiten Präparaten in Plattendistanz von 5 mm innerhalb 72 Stunden nicht, deutliche Wirkung zu erzielen. Längere Exposition wollte er wegen der Regeneration der β-Strahlen vermeiden (41).

Bei langwährender Exposition der photographischen Platte gegen gewöhnliche Uranpräparate findet man eine allgemeine Schwärzung, die entweder auf die Wirkung der β-Strahlung oder auf eine Lumineszenz der Uranpräparate selbst zurückgeführt werden kann (46).

H. Becquerel hat dementsprechend bis an sein Ende die Exsistenz von α-Strahlen für U nicht zugeben wollen und Soddy glaubte auch der α-Strahlung von U merkliche photographische Wirksamkeit absprechen zu müssen.

Da bisher alle α-Strahler ionisierende, photographische und fluoreszenzerregende Wirkung innerhalb des jeweils angenähert gleichen Bereiches gezeigt haben, wäre es auffallend, hier ionisierende Wirkung ohne photographische Effekte zu finden.

Näherliegend wäre es anzunehmen, daß auch Expositionsdauern von rund 1 Monat noch immer in diesem Falle als recht kurz zu betrachten sind. Zum Vergleiche sei angeführt, daß zur Erzielung eines guten photographischen Range-Bildes ein Korn von Ionium-(Thorium)-oxyd von der Größe ca. 1 mm^3 und der Aktivität von der Größenordnung eines 2,5 per Mille enthaltenden Radiumpräparates in Distanz von 1 cm von einer hochempfindlichen Perutzplatte eine Exposition von rund einer Woche benötigte und daß in dieser Zeit eine merkliche Schwärzung durch die sehr durchdringlichen α-Strahlen der Thorprodukte daneben nicht konstatierbar war.

Für die Absorption der α-Uranstrahlung haben zuerst Rutherford und Rutherford und Brooks (39) Material beigebracht. Uran hatte

von den damals untersuchten Substanzen die weichste Strahlung, die beträchtlich weniger durchdringlich war, wie die von Polonium und Radium.

Noch unter Voraussetzung der seither für α-Strahlen als ungültig erwiesenen Beziehung $J = J\ e^{-\mu x}$, worin x die Schichtdicke, μ den Absorptionskoeffizienten bedeutet und die Halbierungsdicke $D = \frac{\log \text{nat} 2}{\mu}$ ist, ergab sich für D bei U 4,3 mm Luft, bei Ra 7,5 mm Luft, und μ in Luft $= 1{,}6$ in Aluminium 2750 $\frac{1}{\text{sec}}$.

Das Verhältnis von μ zur Dichte schien in erster Annäherung konstant zu sein und ergab für Al . . 1060 für Luft . . . 1300.

Da nun tatsächlich aber für α-Strahler μ keine Konstante ist, sondern mit der absorbierenden Schichtdicke beschleunigt zunimmt, hat die Angabe von Halbierungsdicken keine große Bedeutung. Es empfiehlt sich besser zur Charakteristik der Strahlung den Wert einzuführen, den man aus einer für μ bei verschiedenen Dicken x konstruierten Kurve extrapoliert für $x = 0$ erhält, μ_0, und den Wert der Extinktionsdicke in dem betreffenden Material σ, der für $\mu = \infty$ dem Range in Luft entspricht (74).

So haben St. Meyer und E. R. v. Schweidler die Absorption in Aluminium eines von UX befreiten U-Präparates in dünner Schicht gemessen und die Grenzwerte für $x = 0$ . . . . . . $\mu_0 = 3100\ \frac{1}{\text{cm}}$ und für $\mu = \infty$ . . . . . . $\sigma = 10$ bis 11 (10^{-4} cm) Al erhalten.

Berücksichtigt man die Relation Mc Clungs und O. Hahns, nach welchen als absorbierendes Mittel 10^{-4} cm Al äquivalent ca. 0,16 cm Luft zu setzen sind, so ergibt sich für den Range in Luft $\sigma = 1{,}6$ bis 1,8 cm Luft.

Aus Angaben W. H. Braggs (81) findet man den beträchtlich größeren Wert von $\sigma = 17$ (10^{-4} cm) Al und er berechnet aus seiner Relation 10^{-4} cm Al äquivalent 0,19 cm Luft, den Range zu $\sigma = 3{,}23$ cm Luft.

H. N. Mc Coy und W. H. Roß (88) geben $\sigma = 3{,}4$ cm Luft an. Da jedoch Braggs Relation Aluminium zu Luft einen stark von anderen Forschern gefundenen abweichenden Wert zeigt, auch die alten Beobachtungen Rutherfords sich gut mit dem kleineren Betrag des Ranges in Einklang bringen lassen, so können die großen Werte Braggs und Mc Coy-Roß noch nicht als sichergestellt gelten.

Auch die freilich derzeit noch ausnahmenreiche Range-Regel (101),

wonach längerlebige Substanzen kleinere Ranges haben sollten, als kürzerlebige, spricht für den kleineren Wert.

H. M. Goettsch und H. N. Mc Coy (85), (86) haben an zahlreichen Uranverbindungen festgestellt, was insbesondere von H. Becquerel und P. und M. Curie schon gefunden war, daß die Radioaktivität einer Uranverbindung lediglich von ihrem Prozentgehalt an Uran abhängt und weiter, daß scheinbare Abweichungen nur von der verschiedenen Absorption der Strahlung in der Substanz selbst abhängen. Alle Angaben über künstliche Uranverbindungen auffallend größerer Aktivität haben sich als Täuschungen herausgestellt [z. B. (107), (108), (109), (110)].

Das Absorptionsvermögen scheint, wie die Aktivität, eine spezifische Eigenschaft des Atoms zu sein und sich für Verbindungen additiv aus den Absorptionsvermögen der komponierenden Atome berechnen zu lassen.

Die Absorption in der Gewichtseinheit eines Elementes ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht dieses Elementes.

Die Hemmung der α-Strahlen der Uranverbindungen folgt einem logarithmischen Gesetz $A = A_0\, e^{-kw}$, worin A_0 die Höchstaktivität der Schicht ist, wenn sämtliche α-Teilchen ihre höchste Reichweite in Luft besitzen, also die Schicht kein Hemmungsvermögen ausübt. k ist die Absorptionskonstante des Materials der absorbierenden Schicht, w das Gewicht derselben.

T. H. Laby (106) hat festgestellt, daß die relative totale Ionisation in verschiedenen Gasen vom Range und von der Anfangsgeschwindigkeit der α-Partikel unabhängig ist, indem die α-Strahlen von Uran und *RaC* nahezu die gleichen Relationen liefern, während die letzteren Strahlen wesentlich durchdringlicher sind.

Gas	Uran (Laby)	*Ra C* (Bragg)
Luft	1,00	1,00
Stickoxyd	0,99	1,05
Kohlendioxyd	1,03	1,08
Azetylen	1,27	1,26
Pentan	1,345	1,35
Äthyläther	1.29	1,31
Äthylchlorid	1,18	1,30

Nach R. J. Strutt[1]) sollte $J_t = \frac{\varrho}{s}$ sein, worin J_t die totale relative Ionisation, ϱ die Dichte und s das Hemmungsvermögen, das ist den reziproken Range im betreffenden Gase darstellen.

Laby findet diese Regel nicht sehr gut bestätigt, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

1) Phil. Trans. A. 186, 507, 1901.

Gas	Formel	ϱ Dichte	Relatives Hemmungsvermögen		Relative totale Ionisation	
			s nach Laby	Berechnet nach der Quadratwurzelregel	J_t gefunden	$J_t = \frac{\varrho}{s}$
Luft		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Stickoxyd	N_2O	1,52	1,46	1,52	0,99	1,04
Ammoniak	NH_3	0,59	—	0,89	0,90	0,66
Kohlensäure	CO_2	1,53	1,47	1,51	1,03	1,05
Azetylen	C_2H_2	{0,97 0,905	1,11	1,17	1,27	0,87
Pentan	C_5H_{12}	2,50	3,59	3,86	1,345	0,71
Azetaldehyd	CH_3CHO	1,53	1,88	1,96	1,05	0,82
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	2,67	3,40	3,67	1,29	0,78
Methylbromid	CH_3Br	3,31	2,09	2,03	1,02	1,58
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	2,22	2,36	2,31	1,18	0,94

Besser scheint eine Beziehung zu gelten, wonach das Verhältnis Molekularvolumen dividiert durch die spezifische Molekularionisation konstant sein soll, doch kann auch diese Regel nach den folgenden Zahlen nur als angenähert gültig angesehen werden.

Gas	J_t	s	Spezifische Molekularionisation per cm³ $J_t \cdot s = J$	Berechnete Molekularionisation aus der Additivitätsregel von Kleemann	Molekularvolumen	Molekularvolumen div. durch Spez. Molekularionisation
Luft	1,00	1,00	1,00	1,00*	—	—
N_2O	0,99	1,46	1,45	1,45*	—	—
NH_3	0,90	0,89	0,80	1,34	19,1	23,9
CO_2	1,03	1,47	1,51	1,50*	30,6	20,3
C_2H_2	1,27	1,11	1,41	1,16	32,0	22,7
C_5H_{12}	1,345	3,59	4,83	4,83*	115,0	23,8
CH_3CHO	1,05	1,88	1,97	2,17	56,0	28,4
$(C_2H_5)_2O$	1,29	3,40	4,39	4,45	104,0	23,7
CH_3Br	1,02	2,09	2,13	—	55,0	25,8
C_2H_5Cl	1,18	2,36	2,78	3,24	69,0	24,8
CCl_4	—	—	5,28	5,28*	—	—

Die Atomionisationen sind aus den * Werten berechnet und liefern $C = 0{,}3$, $H = 0{,}28$, $N = 0{,}5$, $O = 0{,}45$, $Cl = 1{,}24$.

Die Geschwindigkeit der α-Partikel des Urans gibt E. Rutherford (101) mit $u = 1{,}56 \cdot 10^9 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ an.

Die kinetische Energie eines solchen ist aus $\frac{1}{2} m u^2 = \left(\frac{1}{2} \frac{m}{\varepsilon} u^2\right) \varepsilon$, worin ε das Elementarquantum bedeutet, gleich $2{,}41 \cdot 10^{14}\, \varepsilon$.

Für die Zerfallskonstante des Urans gab Rutherford 1905 (II, S. 458) den Wert $\lambda = 10^{-9} \frac{1}{\text{Jahre}}$, 1906 den Wert $\lambda = 2 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Jahre}}$; Soddy berechnet 1908 (122) den Wert $\lambda = 1{,}2 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Jahre}}$.

Der letztgenannte Wert basiert auf der Rutherford-Boltwoodschen Relation von Radium zu Uran in Uranmineralien ($3{,}4 \cdot 10^{-7}$) und dem letztgefundenen Boltwoodschen Wert für das λ von Radium $\left(= 3{,}48 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{Jahre}}\right)$. Multiplikation der beiden Zahlen ergibt obigen Wert von λ für Uran.

V. Strahlung des UX.

Daß UX im Sinne der Kathodenstrahlen magnetisch ablenkbare β-Strahlen besitze, wurde durch H. Becquerel (38), Soddy (41) und Rutherford (42) festgestellt.

Für die „ablenkbaren Uranstrahlen" fand Rutherford (39), (42) die Gültigkeit der Beziehung $J = J_0\, e^{-\mu x}$ bei Absorptionsversuchen bestätigt und μ erwies sich als konstant, die β-Strahlung als homogen (40).

So fand er beispielsweise für

	μ	$\frac{\mu}{\varrho}$		μ	$\frac{\mu}{\varrho}$
Glas	14,0	5,7	Zinn	96	13,2
Eisen	44,0	5,6	Blei	122	10,8
Kupfer	60	7,7	Aluminium	14	5,4

Das Verhältnis von Absorptionskoeffizient zu Dichte war also nicht konstant.

Crowther (82), (121) hat den Zusammenhang der Absorption mit dem Atomgewichte klargelegt. Die wesentlichsten Ergebnisse sind, daß $\frac{\mu}{\varrho}$ sich als periodische Funktion des Atomgewichtes erweist. Allotropie hat keinen Einfluß auf die Absorption. Über diese Versuche hat H. W. Schmidt (IV, S. 484 ff.) ausführlich berichtet und es sei bezüglich des Gesamtverhaltens der β-Strahlung des Urans auf dessen

Referat verwiesen, welches die einschlägigen Fragen erschöpfend behandelt.

Die Sekundärstrahlung, welche durch Uranstrahlung hervorgerufen wird, ist weit geringer, als die durch Radiumstrahlen hervorgerufene (vergl. IV, S. 485 ff.). In Ergänzung zu Schmidts Bericht sei diesbezüglich noch angeführt, daß Bragg und Madsen (120) fanden, daß die Sekundärstrahlung, die, erzeugt von UX-β-Strahlen, von verschiedenen Metallen ausgeht, in relativem Maße sich durch die folgenden Zahlen ausdrücken läßt:

Pb	*Sn*	*Ag*	*Zn*	*Cu*	*Fe*	*Al*
200	160	147	110	102	87,5	36.

Außer der obenerwähnten homogenen β-Strahlung [(40,) (114), (136) vergl. auch (69), (129) und (IV)] besitzt UX noch eine weiche Strahlung die von Moore und Schlundt (82) zunächst als α-Strahlung angesehen worden war. Da sie mit der für UX charakteristischen Halbierungskonstante von 22 Tagen an Intensität abnimmt, kann sie nicht von einer Verunreinigung herrühren. Heß (102) bestätigte die Versuche der genannten Forscher und glaubte aus Absorptionsversuchen die Natur der Strahlung als α-Strahlung sicherstellen zu können. Es haben aber M. Levin (89), (90) und H. W. Schmidt (136), (IV) durch Absorptionsversuche und Ablenkungsversuche im Magnetfelde gezeigt, daß es sich hier nicht um α-Strahlen, sondern um eine sehr weiche β-Strahlung handle.

H. W. Schmidt drückt die Gesamtabsorption in Aluminium durch die weiche und harte β-Strahlung mittelst der Formel aus:

$$J = e^{-14,4\,x} + 1,8 \cdot e^{-510\,x},$$

also $\mu_1 = 14,4$ für die harte, und $\mu_2 = 510$ für die weiche Strahlung.

Die Erscheinungen lassen sich mittelst dieser 2 getrennten β-Strahlengruppen gut erklären.

Wäre außerdem, was sehr zweifelhaft erscheint, noch eine α-Strahlung vorhanden, so könnte ihr Range den Betrag von 2 mm keinesfalls überschreiten (90).

Endlich hat UX noch eine schwache γ-Strahlung (130). Sie ist im Verhältnis zu der anderer γ-Strahler auffallend gering und zwar verhält sich die γ-Strahlung des UX zu der des RaC wie $1:500 \cdot 10^6$.

Zwischen 1 cm und 5 cm absorbierender Schicht von Blei verhält sie sich streng logarithmisch und ergibt $\mu = 0,62 \frac{1}{\text{cm}}$ Blei.

$\frac{\mu}{\varrho}$ ist für die meisten Substanzen konstant gleich 0,055 (während

vergleichsweise für *RaC*, $\frac{\mu}{\varrho} = 0{,}021$ bei Dicken, die größer als 2,8 cm Blei sind).

Diese Konstante für $\frac{\mu}{\varrho}$ gilt für *Hg*, *Pb*, *Al*, Schiefer, Holz usw. Kleine Ausnahmen von der Proportionalität mit der Dichte liefern Messing ($\varrho = 8{,}4$), das mehr absorbiert als Kupfer ($\varrho = 8{,}8$) und Zink ($\varrho = 7{,}07$), das mehr absorbiert als Zinn ($\varrho = 7{,}27$).

Über 5 cm hinaus scheint μ abzunehmen und die Existenz einer noch durchdringlicheren γ-Strahlengruppe anzuzeigen.

Außer diesen harten γ-Strahlen existiert weiter noch entsprechend der erwähnten weichen β-Strahlung eine korrespondierende sehr weiche γ-Strahlung.

Die Zerfallskonstante von *UX* haben zuerst Rutherford und Soddy (44) mit $\lambda = 3{,}6 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{sec}}$, d. i. die Halbierungskonstante $T = 22$ Tagen angegeben; ein Wert der mehrfach bestätigt wurde (55). Heß (102) hingegen findet im Mittel aus 12 Messungsreihen nur $T = 20{,}7$ Tage, und $\lambda = 3{,}87 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{sec}}$.

Für die harten β-Strahlen gibt H. W. Schmidt (IV, S. 467) die Geschwindigkeit $u = 2{,}76 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ an.

Es sei hier noch erwähnt, daß über die Strahlenverteilung H. Greinacher (115) eigenartige Beobachtungen gemacht hat (vgl. auch IV, S. 480). Es zeigten nämlich die Photogramme von Uranstücken einen „Flächeneffekt“, das heißt von den Begrenzungsflächen gehen mehr Strahlen aus, als von den Ecken. Die betreffenden Strahlen sind magnetisch im Sinne von β-Strahlen ablenkbar und können als Sekundärstrahlen gedeutet werden. H. W. Schmidt (116) glaubte die Erscheinung nach dem Lambertschen Kosinusgesetz erklären zu können und daraus umgekehrt die Gültigkeit dieses Gesetzes für die Korpuskularstrahlung ableiten zu können [vgl. auch hierzu (84)]. Neuerdings zeigte aber Greinacher, daß dieses Gesetz zwar im großen und ganzen die Erscheinung erklärt, aber zur vollen Aufklärung nicht ausreicht.

VI. Unregelmäßigkeiten im radioaktiven Verhalten von Uranpräparaten.

A. Variationen bedingt durch besonderes Verhalten von *UX*.

Bei frisch auskristallisierten Uranylnitratplatten fanden St. Meyer und E. R. v. Schweidler (55) auffallende zeitliche Variationen der

Aktivität. Es zeigt sich ein Absinken bis zu einem Minimum, das in etwa 4 Tagen erreicht ist und dann ein allmählicher Anstieg, der sich mit der Halbierungskonstante von 22 Tagen in Einklang bringen läßt.

Einem Zwischenprodukt zwischen *U* und *UX* ist die Erscheinung nicht zuzuschreiben, da das dem Anfangsabfall inverse Phänomen eines Anstieges nicht auffindbar ist.

T. Godlewski (71) hat die Verhältnisse in glücklicher Weise zu klären verstanden. Er zeigte, daß es sich um Diffusionserscheinungen von *UX* handle. *UX* ist in Wasser weit besser löslich als *U*. Es kristallisiert daher zuerst das erstere aus und die Mutterlauge reichert sich an *UX* an. Wenn die Kristallisation von oben nach unten fortschreitet, so wandert dabei das *UX* nach unten, was den Anfangsabfall der Aktivität bedingt. Nun konzentriert sich das *UX* unten und wenn alles auskristallisiert ist, so wandert es diffundierend durch die feste Masse allmählich wieder nach oben in die zuerst auskristallisierten Partien, die an *UX* ärmer gewesen waren. Verschiedene Absorptionsverhältnisse der fertigen und unfertigen Kristalle mögen auch eine Rolle dabei spielen. Die Kräfte, welche hier die Diffusion im festen Körper von Stellen höherer *UX*-Konzentration zu solchen niedrigerer hervorbringen, müssen ungleich größer sein als gewöhnliche osmotische Drucke.

Weitere Unregelmäßigkeiten hat M. Levin (87) gefunden. Die Aktivität von Uranylnitratkristallen zeigte nach Abgießen der *UX*-reicheren Mutterlauge die eben erwähnten, von der Diffusion des *UX* herrührenden Variationen, aber weiter noch einen langsamen Abfall bis zu 37 Proz. des Anfangswertes der α-Strahlung und 60 Proz. des Anfangswertes der β-Strahlung und zwar bis zu einem in 3 Monaten erreichten Minimumwert. Diese Veränderungen rühren nach Ansicht Levins (89) tatsächlich nur von wechselndem Wassergehalt der Kristalle her. Bei Wasseraufnahme erfolgt zunächst Abnahme der Aktivität infolge größerer Absorption der Strahlung, dann ein Anstieg der β-Aktivität daher rührend, daß das wasserlöslichere *UX* allmählich nach oben steigt.

B. Temperaturbeeinflussungen.

Während nach Crookes (30) durch Erhitzen die Aktivität von *UX* nicht verändert wird und Abkühlung auf sehr tiefe Temperatur (flüssige Luft) (36), (37) auch einflußlos scheinen, haben St. Meyer und E. v. Schweidler sowohl an festen Uranpräparaten, wie an Lösungen gefunden, daß schon bei geringen Erwärmungen (40—200^{0} C) die β-

Strahlung stark geschwächt wurde (47), (48). Durch Schütteln von Lösungen wurde die Aktivität bisweilen vermehrt.

Forsyth (138) konnte eine Beeinflussung der Bildungsgeschwindigkeit von *UX* bei 1000° gegenüber normaler Temperatur nicht feststellen.

Da es seither vollkommen feststeht, daß eine Beeinflussung der Strahlung eines aktiven Körpers durch solche Temperaturänderungen nicht stattfindet, muß eine anderweitige Erklärung obiger Erscheinungen gesucht werden. Man kann dabei zunächst daran denken, daß Spuren von Aktinium, wie sie viele käufliche Uranpräparate begleiten, mit ihren Emanationen, ferner auch Verunreinigungen durch Radium und seine Zerfallsprodukte diese Aktivitätsveränderungen bedingten. Zur Zeit der Ausführung der erwähnten Versuche war auf solche Beimengungen noch nicht geachtet worden. Endlich könnte teilweise zur Erklärung auch wieder eine Wanderung des *UX* gegen die kälteren Teile der Lösungen herangezogen werden. Völlige Klärung haben die genannten Effekte bisher noch nicht gefunden.

C. Möglichkeit weiterer Zwischenprodukte.

Während die bisher angeführten Unregelmäßigkeiten ihre Deutung hauptsächlich durch die eigenartigen Löslichkeitsverhältnisse des *UX* finden können, sind noch eine Reihe von Erscheinungen bekannt geworden, die zwar noch nicht ganz aufgeklärt sind, aber auf die Möglichkeit weiterer Zwischenprodukte hinweisen.

So fanden bei den Trennungen von *UX* und *U* St. Meyer und E. v. Schweidler (55) ein Produkt, das mit der Halbierungskonstante von ca. 2 Tagen abfiel.

H. Becquerel (72) kochte eine Uranchloridlösung mit Tierkohle und filtrierte dann die Tierkohle heraus und verbrannte sie. Es hinterblieb eine mitgerissene Substanz, die im Verlauf von 8 Tagen ihre Aktivität auf das $1\,^1/_2$fache vermehrt hatte und, trotzdem unwägbar wenig davon da war, die gleiche Aktivität zeigte, wie 1,3 gr Uranoxyd, also mehrere 1000 mal so aktiv war als das gleiche Gewicht von Uransalz. Eine zum zweitenmal bald danach so behandelte Lösung lieferte keine mit Thierkohle mitreißbare Aktivität mehr. M. Levin (87) vermochte mit Tierkohle bloß *UX* abzuscheiden und H. Becquerels Versuche, die sich aus *UX*-Abscheidung nicht erklären lassen, nicht zu wiederholen. Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß Becquerels Uranpräparate noch einen beigemengten Körper enthalten haben könnten.

Aus Anwesenheit geringer Mengen Aktiniums, das ohne *AcX* mitgerissen wurde, ließen sich, wenigstens angenähert, obige Angaben deuten.

F. Soddy (129) gibt an, daß *UX* nach seinem Absterben immer eine konstante α-Aktivität liefere, die er einem Zerfallsprodukt des *UX* zuschreibt. Er zeigte weiter (131), daß der supponierte aus *UX* sich entwickelnde α-Strahler die Hälfte seines Aktivitätsendwertes in ca. 1 Tag, das Maximum in 2,5 Tagen erreiche und dann durch lange Zeit konstant bleibe. (Wir wollen dieses Produkt provisorisch als U''' bezeichnen, wobei die 3 Striche gleichsam die dritte Ableitung, das dritte Zerfallsprodukt von *U*, andeuten mögen.)

Vor kurzem hat J. Danne (133) über ein weiteres Produkt berichtet, das zwischen dem Uran und dem *UX* einzureihen wäre.

UX war mit Baryumsulfatfällung von *U* getrennt worden. Die Produkte wurden in Karbonate, dann in Hydrate verwandelt, die ein wenig *Fe* und etwas mehr *U* enthielten. Die Hydrate wurden weiterhin in Nitrate verwandelt und mit Azeton ausgezogen unter Mitbenutzung der Fällungs-(Adsorptions-)Methode mittelst frischen Ferrihydroxyds. Die Fällung wurde dann gut mit Azeton ausgewaschen, um das *U* zu entfernen. Dann wurden die *UX*-haltigen Reste in heißem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure aufgenommen. Der darin unlösliche Teil *A* enthielt in 0,5 gr, *UX* von 63 Uranaktivitäten; der darin gelöste Teil *B* in 0,4 gr eine Aktivität von 0,51 gleichen Einheiten.

Das Produkt *A* nimmt wie normales *UX* an Aktivität ab; das Produkt *B* nimmt hingegen mit der Zeit an Aktivität stark zu. *Ac*- und *Ra*-Spuren waren sorgfältig entfernt.

Von der Partie *B* hat Danne Teile abgeschieden, die nach dem *UX*-Gesetze abfallen; der Rest aber steigt in seiner Aktivität wieder.

Über diesen Anstieg ist zwar angegeben, daß das Produkt in 44 Tagen auf das 2,4 fache der Aktivität angestiegen sei, jedoch keine Halbierungskonstante. Aus der Figur wäre eine solche von ähnlicher Größenordnung wie die des *UX* zu erwarten. Über die Natur der Strahlen fehlt jede Angabe.

Danne deutet die Erscheinungen durch Existenz eines *UX*-erzeugenden Zwischenproduktes zwischen *U* und *UX*, dem er den Namen Radiouranium gibt.

Wenn sowohl das Dannesche als das Soddysche Produkt Realität besitzen, so wäre demnach die Anfangsreihe des Uranzerfalles zu schreiben:

$$U \longrightarrow U' \text{ (Radiouran)} \longrightarrow U'' (= UX) \longrightarrow U''' \longrightarrow.$$

VII. Der weitere Zerfall des Urans.

Das vergesellschaftete Vorkommen von Radium mit Uran hatte Rutherford und Soddy zu der Annahme geführt, daß Uran die Stammsubstanz des Radiums sei.

Zahlreiche Bestimmungen, insbesondere von Boltwood (50), (62), (126), Strutt (51), (64) und Mc Coy (52) konnten sicherstellen, daß in natürlichen Uranmineralien der Prozentsatz Radium zu Uran nahezu konstant ist. Vereinzeltes Vorkommen von Mineralien mit unverhältnismäßig höherem Radiumgehalt ohne, oder mit nur sehr geringem Urangehalt, wie im Reissacherit von Gastein, in Dannes Pyromorphit (67), sowie die Ergebnisse von E. Gleditsch (134) erscheinen nicht als Gegenbeweise, solange die Wahrscheinlichkeit oder Möglichkeit vorliegt, daß in diesen Mineralien das *Ra*, welches z. B. von heißem Wasser aus dem Muttergestein ausgelaugt sein kann, von weiterher entnommen und abgelagert worden sei.

Die Genauigkeit ist eine so weit reichende, daß V. M. Goldschmidt (119) auf Grund von Mc Coys Angaben das radioaktive Verhalten von Mineralien als Hilfsmittel bei mineralogischen Untersuchungen zum Ersatz von Analysen erfolgreich heranziehen konnte. Auch im praktischen Bergwerksbetrieb von St. Joachimsthal dienen derzeit die Aktivitätsbestimmungen bereits mit zur Aufsuchung der uranführenden Erzadern.

In natürlichen Uranmineralien muß dann Uran mit Radium und all seinen Zerfallsprodukten im Gleichgewicht vorhanden sein. Mc Coy gab für den „Aktivitätskoeffizienten", das ist das Verhältnis der Radioaktivität einer gegebenen Menge Uranerz zu dem Prozentgehalt, eine Reihe von Werten an (52).

Das natürliche Uranmineral ist nach seinen älteren Angaben 5,7 mal so aktiv wie reines Uran, nach späteren Messungen 4,15, zuletzt 4,54 mal.

Boltwood (126) fand im Mittel die Zahl 4,69.

Rutherford und Boltwood haben daraus berechnet, daß in natürlichen Erzen $3{,}84 \cdot 10^{-7}$ gr *Ra* auf 1 gr *U* kommen (78); Boltwood hat die Zahl später auf $3{,}4 \cdot 10^{-7}$ reduziert (126). (Dabei liegt als Standard-Radiumpräparat freilich eines zugrunde, das bloß 110 gr/Cal pro Stunde entwickelte, während E. v. Schweidler und V. F. Heß für ein nahezu reines Produkt die Wärmeentwickelung von 118 gr/Cal pro Stunde fanden.)

Aus diesen Zahlen folgt, daß rund 5 Tonnen 60 prozentigen Uran-Pecherzminerals etwa 1 gr *Ra*-Metall liefern sollten.

L. Haitinger und C. Ulrich (112) verarbeiteten 10 Tonnen Rückstände, die 30 Tonnen Erz von 53,4 Proz. Gehalt im Mittel entsprachen und es ergab die Darstellung nicht ganz 4 gr *Ra* in sämtlichen Fraktionen zusammen. Da bei jeder Fabrikation mit unvermeidlichen Verlusten zu rechnen ist, so deckt sich dies genügend mit obiger Zahl.

Den Stand unserer Kenntnis über den Ursprung des Radiums hat E. Rutherford kürzlich in einem Berichte (dieses Jahrb. V, S. 152, 1908) (III) in anschaulichster Weise geschildert.

Wäre Uran der unmittelbare Vorfahre des Radiums, so müßten (III, S. 155) jährlich aus 1 gr *U* . . . $1{,}37 \cdot 10^{-10}$ gr *Ra* entstehen.

Die Messungen von F. Soddy (56), (57), (60), (61), (63), Boltwood (69), Strutt (70) haben aber festgestellt, daß die von reinem Uran entwickelte Radiummenge höchstens $^1/_{1000}$ dieses Betrages liefert.

Es kann also Uran nicht der unmittelbare Vater des *Ra* sein: wenn es der Vorfahre ist, so muß mindestens ein langlebiges Zwischenprodukt vorhanden sein.

Andererseits lieferten Aktinium- (79), (80), (94) und Thorpräparate (97), (105), (118) allmählich wachsende Radiumemanationsentwickelung und es gelang endlich B. B. Boltwood (93), (96), (97), (98), (126) festzustellen, daß ein bis dahin unbekanntes Element, dem er den Namen Ionium gab, in den betreffenden Präparaten vorhanden sei.

Ionium geht bei den chemischen Trennungen mit dem Thor (vgl. auch 118). Den Range seiner α-Strahlung fand Boltwood aus Szintillationsmessungen kleiner als 3 cm; L. P. Wheeler und T. S. Taylor erhielten 2,8 cm. St. Meyer und E. v. Schweidler (137) fanden aus Absorptionsversuchen und photographisch in Luft 2,4 cm. Sie bestimmten weiter in Aluminium für μ_0 (für $x = 0$) den Wert von $2100\ \frac{1}{\text{cm}}$. Es hat sonach nach ihren Messungen J_0 nach Uran die weichste bisher bekannte α-Strahlung. β-Strahlung war keine festzustellen; wenn eine solche vorhanden sein sollte, so könnte sie keinesfalls mehr als 10^{-4} der Gesamtionisation bedingen*).

---

*) Zusatz während der Korrektur: In seiner am 24. Juli 1909 erschienenen Dissertation gibt Keetman (39) den Range in Luft zu 2,6 cm an, wobei er die Relation 10^{-4} cm *Al* äquivalent 0,20 cm Luft annimmt. Merkwürdigerweise findet er, daß die Absorption der α-Ioniumstrahlung einem Exponentialgesetz gehorcht. Dies steht im Widerspruch mit den Ergebnissen anderer Beobachter (137) und im allgemeinen mit dem Verhalten von α-Strahlen.

Dieses Ionium war also als die gesuchte langlebige Zwischensubstanz zwischen Uran und Radium anzusehen. E. Rutherford berechnete seine Halbierungskonstante als mindestens 1500 Jahre (III, S. 165).

F. Soddy fand aus der Entwickelung von Radium aus reinen Uranpräparaten in ähnlicher Weise (125), daß wenn bloß ein langlebiges Zwischenprodukt vorhanden sei, die mittlere Lebensdauer mindestens 16500 Jahre betrage; dementsprechend müßte dann auch etwa 6 mal soviel *Io* wie *Ra* in den Erzen vorhanden sein. Wenn zwei Produkte vorhanden seien, so müßte das Produkt ihrer Lebensdauer mindestens 10000 Jahre sein.

In einer neueren Mitteilung (132) zeigte er dann, daß der *Ra*-Anstieg aus *U* angenähert proportional dem Quadrat der Zeit erfolge, was nach Rutherfords Berechnung (III, S. 164) für bloß ein langlebiges Zwischenprodukt zu erwarten ist.

Die Produktion aus 1 kg *U* ergab $6 \cdot 10^{-8} \lambda \cdot t^2$ gr *Ra*, wenn $1/\lambda$ die mittlere Lebensdauer des Zwischenproduktes, t die Zeit in Jahren bedeutet. Daraus würden für Ionium $\tau = \frac{1}{\lambda} =$ ca. 10000 Jahre folgen und es müßten zu 1 kg Uran immer 1,36 milligr *Io* in den natürlichen Uranmineralien vorhanden sein. Der Gang des Anfangsanstieges des *Ra* scheint weiter darauf hinzuweisen, daß noch ein Zwischenprodukt mit der Lebensdauer von etwa 2 Jahren vorhanden sein könnte.

Nach Boltwoods Messungen (126) stehen im Gleichgewicht im Mineral die Aktivitäten zu *U* im folgenden Verhältnis:

U	= 1,00
Io	= 0,34
Ra	= 0,45
Eman.	= 0,62
Ra A	= 0,54
Ra B	= 0,04 (?)
Ra C	= 0,91
Polonium	= 0,46
Ac-Produkte	= 0,28
Summe	= 4,64

Setzt man für Polonium den maximal gefundenen Wert 0,49 und ebenso für Aktinium 0,36 ein, so erhöht sich der Summenwert auf 4,76. Die Zahlen stimmen mit den aus Uranmineralien gefundenen (4,69) befriedigend überein.

Daß dabei Uran 2,22 mal so aktiv ist wie Radium im natürlichen

Mineralgleichgewicht, ist sehr auffallend, da sein Range gewiß nicht größer ist, als der des *Ra*. Es ließe das darauf schließen, daß im *U* mindestens zwei distinkte α-Strahler auftreten. (Wenn es nicht mehr als zwei sind, so wäre für den unbekannten α-Strahler, relativ großer Range und relativ kurze Lebensdauer zu erwarten.)

Daß das Aktinium für die Summe so gut mitwirkt, deutet darauf hin, daß es in die Uranreihe gehört, wofür auch das konstante vergesellschaftete Vorkommen spricht, aber es bleibt noch vollkommen ungelöst, wo es einzuordnen wäre.

Mc Coy und Roß haben als Schema der Genesis vorgeschlagen:

$$U \longrightarrow U' \longrightarrow UX \begin{cases} \nearrow ?\,(= Io) \longrightarrow Ra \longrightarrow \\ \searrow Ac \longrightarrow \end{cases}$$

Andererseits bleibt zu bedenken, daß die größten Unterschiede zwischen den Gesamtwerten Mc Coys 4,54 und Boltwoods 4,76 fast schon den den Aktiniumprodukten zugeschriebenen Wert von 0,28 erreichen, so daß obige Gründe noch nicht dafür ausreichen, das *Ac* mit Sicherheit in die Uran-Radiumfamilie aufzunehmen.

Auch die Heliumentwickelung kann, als Maß der Ausschleuderung der α-Partikel, zur Aufklärung über die Existenz α-strahlender Zwischenprodukte herangezogen werden.

R. J. Strutt hat das Vorkommen von Helium in natürlichen Mineralien ausführlich untersucht (64), (65). Dabei gelangt natürlich immer nur die im natürlichen Mineral okkludiert bleibende Menge zur Beobachtung. Er fand: (vergl. nachstehende Tabelle).

Strutt schließt aus seinen Messungen, daß *He* außer spurenweise nur bei thoriumhaltigen Mineralien vorkommt und vermutlich mehr von Thor als von Uran erzeugt wird. Alle Thormineralien enthalten $U \longrightarrow Ra$. Strutt hält daher einen genetischen Zusammenhang von *Th* und *U* für möglich.

Der Prozentsatz ist aber ein recht schwankender und da andere Gründe nicht für einen solchen Zusammenhang sprechen, wäre für das vergesellschaftete Vorkommen von *Th* und *U* die Ansicht vertretbar, daß die natürlichen Produkte ja nicht aus einheitlichen Lösungen, sondern aus einem Magma abgeschieden werden und daher mehr oder minder perzentuell konstantes gemeinsames Vorkommen von Elementen, wie es im Bergbau allgemein bekannt ist, als natürlich anzusehen ist, ohne daß man daraus auf genetischen Zusammenhang zu schließen braucht. Dieser Standpunkt läßt sich derzeit auch noch gegenüber Boltwoods (91) Ansicht vertreten, daß aus dem perzentuell angenähert

Mineral	Fundort	*Ra*-Bromid in 10^{-6} von Perzenten	Perzentgehalt v. U_3O_8	*He* in cm^3 per 1 gr Mineral	Verhältnis *Ra*/*U*
Pechblende	St. Joachimsthal	153,0	73,5	0,107	2,10
Cuprouranit	Cornwall	120,0	60,0	0,10	2,00
Pechblende	Cornwall	60,6	29,15	0,08	2,00
Pechblende	Nächst „Grampoundroadstat.“, Cornwall	48,5	21,23	0,10	2,28
Thorianit	Ceylon	30,4	13,0	8,9	2,34
Äschynit	Hitteroe (Norwegen)	24,0	9,42	1,09	2,54
Samarskit	N.-Carolina USA.	22,5	10,30	1,5	2,18
Gadolinit	Ytterby	11,7	2,94	2,43	3,98
Äschynit	Ural	9,90	2,50	0,98	3,99
Cyrtolit	Llano Co., Texas	8,98	3,67	1,15	2,45
Lipilit	Little Friar Mountain, Virginia	8,82	2,86	0,59	3,08
Euxenit	Arendal (Norwegen)	5,56	2,84	0,73	1,96
Carnotit	Montrose Co., Colorado	5,27	2,98	0,01	1,76
Pyromorphit	Issy l'Evêque (Frankr.)	4,39	0	0,02	∞
Microlit	Amelia Court House, Virginia	3,70	1,89	0,05	1,96
Orangit	Brevig (Norwegen)	2,82	1,0	0,11	2,82
Monazit I	Norwegen	2,35	1,0	1,54	2,35
Monazit	Amelia Court House, Virginia	0,806	0,1	1,57	0,8
Kolm	Schweden	0,670	0,377	—	1,78
Monazit	Fahlun (Schweden)	0,323	—	1,4	—
Monazit	Brasilien	0,288	—	0,81	—
Monazit II	Norwegen	0,275	—	2,41	—

konstanten Vorkommen von Blei in Uranerzen der „Nachweis“ erbracht sei, daß das *Pb* das letzte Zerfallsprodukt des Urans ist. Man kann hierfür vorläufig nur von Möglichkeiten sprechen.

R. J. Strutt (124) kommt übrigens zu dem Schlusse, daß Helium zwar in vielen Mineralien proportional dem vorhandenen Radium vorkommt, in anderen aber in ungleich größern Quantitäten. So findet er das relative Verhältnis Helium zu Radium in willkürlichem Maße für

Samarskit	14	angenähert konstant
Hämatit	9	
Quarz	17	
Bleiglanz	10	
Beryll	954	sehr viel größer.

Übersichtstabelle.

Substanz	Zerfallskonstanten			Art der Strahlung	Absorption						Geschwindigkeit in $\frac{cm}{sec}$
					α-Strahlung		β-Strahlung		γ-Strahlung		
	λ in sec^{-1}	Halbierungskonstante T	Mittlere Lebensdauer τ		Range in cm Luft	μ_0 (für die Schichtdicke $x = 0$) in cm^{-1} Aluminium	μ in cm^{-1} Aluminium	Halbierungsdicke D in cm Aluminium	μ in cm^{-1} Blei	Halbierungsdicke D in cm Blei	
Uran = U ↓	$3{,}8 \cdot 10^{-18}$ $\left[1{,}2 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Jahre}}\right]$	$5{,}78 \cdot 10^9$ Jahre	$8{,}3 \cdot 10^9$ Jahre	α	1,6—1,8 (Meyer-Schweidl.) 3,23 (Bragg) 3,4 (Mc Coy-Roß)	3100 (Meyer-Schweidler)	—	—	—	—	$1{,}56 \cdot 10^9$
Radiouranium = U' (Danne) ? ↓	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UX (= U'') ↓	$3{,}65 \cdot 10^{-7}$ $[3{,}87 \cdot 10^{-7}]$	22 Tage [20,7 Tage (Heß)]	31,8 Tage [29,9 Tage]	β, γ	—	—	$\mu_1 = 14{,}4$ $\mu_2 = 510$	0,0481 0,00136	$\mu_1 < \mu_2$ $\mu_2 = 0{,}62$ $\mu_3 > \mu_2$	1,118	für β_2: $2{,}76 \cdot 10^{10}$
U''' (Soddy) ? ↓	—	—	—	α	—	—	—	—	—	—	—
Ionium = Io ↓	—	> 1500 Jahre	—	α	2,4	2100	—	—	—	—	—

Es ist für den letztgenannten Fall die Vermutung naheliegend, daß in diesem Mineral α-Partikel mit Geschwindigkeiten unterhalb des Range-Wertes auftreten könnten.

Für die Annahme, daß ein Atom Uran bloß immer ein Atom Helium erzeugt, berechnet F. Soddy (122) aus der Zerfallskonstante für Uran $\lambda = 1{,}2 \cdot 10^{-10} \frac{1}{\text{Jahre}}$ und der Atomgewichtsrelation $He = 4$ zu $U = 240$, $He/U = 1/_{60}$, die Zahl $2 \cdot 10^{-12} \frac{1}{\text{Jahre}}$ für das Maß der Heliumerzeugung.

Er fand (122), (123) experimentell mit den sorgfältig von ihm und Mackenzie gereinigten Uranpräparaten, daß die Heliumproduktion tatsächlich einer Konstante von rund $2 \cdot 10^{-12} \frac{1}{\text{Jahre}}$ entspricht, oder, daß ca. 2 Milligramm Helium pro Jahr von 10^6 Kilogramm Uran erzeugt werden.

Daraus, daß diese Zahl dem berechneten Werte für die Ausschleuderung bloß eines α-Partikels vom Uranatom entspricht, schloß er, daß Uran nicht, wie dies andere Forscher vermuteten, zwei, sondern bloß ein Atom He (α-Partikel) beim Zerfall aussendet.

Uran hat nach den Messungen von Aloy (35) das Atomgewicht 239,4; nach Richards und Merigold (43) 238,53. Man sieht, daß die Sicherstellung auf eine Einheit genau noch zu wünschen bleibt.

Für Radium kann man derzeit das Atomgewicht 226,5 ansetzen. Wenn demnach das Radiumatom aus dem Uranatom durch allmähliche Abschleuderung von α-Partikeln vom Atomgewicht 4 entsteht, so müssen drei α-Strahler angenommen werden, wenn obige Atomgewichte zugrunde gelegt werden.

Uran selbst und Ionium sind solche sichergestellte α-Strahler, aber der dritte ist noch unbekannt. Es wäre denkbar, daß J. Danne oder F. Soddy auf der Spur des fehlenden Produktes seien (Kap. VI, C und S. 404). Die Messungen Soddys über die Heliumentwickelung sind mit dieser Auffassung schwer zu vereinbaren.

Der vorliegende Bericht war, wie aus dem Gesagten hervorgeht, nicht imstande, ein abgeschlossenes Bild über die ersten Zerfallsprodukte des Urans zu geben, sondern kann nur den Zweck verfolgen, die Aufmerksamkeit auf die große Zahl hier noch unbeantworteter Fragen zu lenken.

Wien, 15. Juli 1909.

(Eingegangen 19. Juli 1909.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

F. Ehrenhaft, Eine Methode zur Bestimmung des elektrischen Elementarquantums. Phys. Zeitschr. **10**, 308—310, 1909.

G. Moreau, Sur la charge de l'ion négatif d'une flamme. C. R. **148**, 1254 bis 1257, 1909.

J. Franck u. **W. Westphal,** Über die Ladung von Gasionen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 276—280, 1909.

R. P. Lattey, The ionization of electrolytic oxygen. Phil. Mag. **18**, 26 bis 31, 1909.

Ch. Füchtbauer, Freiwillige Leitfähigkeit des Natriumdampfes und Beziehung zwischen Ionisation der Gase und der Absorption ihres Linienspektrums. Phys. Zeitschr. **10**, 374—377, 1909.

J. Stark, Über die Lösung der Bindung von Valenzelektronen durch Stoß. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 168—180, 1909.

M. de Broglie et **L. Brizard,** Sur les conditions de charge électrique des particules en suspension dans les gaz; charge des fumées chimiques. C. R. **148**, 1457—1458, 1909.

M. de Broglie et **L. Brizard,** Sur l'origine physique du dégagement d'électricité dans les réactions chimiques. C. R. **148**, 1596—1598, 1909.

L. Houllevigue, Sur l'ionisation de l'air par les canalisations électriques à haute tension. C. R. **128**, 1668—1670, 1909.

J. A. Crowther, On the effect of temperature on ionisation. Proc. Roy. Soc. **82**, 351—357, 1909.

R. D. Kleeman, The nature of the ionisation produced in a gas by γ-rays. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 169—177, 1909.

R. D. Kleeman, The ionisation in various gases by secondary γ-rays. Proc. Roy. Soc. **82**, 358—377, 1909.

L. Vegard, An experiment on ionisation with γ-rays. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 78—81, 1909.

E. M. Wellisch, The mobilities of the ions produced by Röntgen rays in gases and vapours. Proc. Cambr. Soc. **87**, 165—166, 1909. Phil. Trans. **209**, 249—279, 1909.

K. Przibram, Über die Beweglichkeit der Ionen in Dämpfen und ihre Beziehung zur Kondensation. II. Mitteilung. Wien. Ber. **118**, 331 bis 360, 1909.

V. Chiarini, Esperienze sulle proprietà elettriche delle fiamme. Lincei Rend. **18**, 503—507, 1909.

O. W. Richardson, Thermionics. Phil. Mag. **17**, 813—833, 1909.

H. St. Allen, The photoelectric fatigue of zinc. II. Proc. Roy. Soc. **82**, 160—164, 1909.

J. Stark, Über Lichtemission im Bandenspektrum; Bemerkungen zu einer Abhandlung der Herren P. Lenard und S. Saeland. Ann. d. Phys. **29**, 316—330, 1909.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

H. T. Barnes and **A. N. Shaw** with a note by **J. Zeleny,** A phenomenon connected with the discharge of electricity from pointed conductors. Proc. Roy. Soc. **82**, 336—350, 1909.

K. Fischer, Ein Beitrag zur geschichteten Entladung in Geißlerröhren: Die Abhängigkeit der Schichtenlänge von Stromstärke, Druck und Gefäßweite bei Stickstofffüllung. 61 S. Diss. Göttingen 1909.

H. A. Perkins, Décharge discontinue dans un tube de Geißler. C. R. **148**. 1170—1173, 1909.

H. A. Perkins, Théorie des décharges discontinues dans les tubes de Geißler. C. R. **148**, 1389—1391, 1909.

A. Dufour, Sur quelques expériences récentes rélatives à l'hypothèse de l'existence d'électrons positifs aux basses pressions dans certains tubes à décharges électriques. Journ. de phys. **8**, 411—422, 1909.

J. N. Collie, Note on a curious property of neon. Proc. Roy. Soc. **82**, 378 bis 380, 1909.

A. Occhialini, L'arco voltaico nella sua fase iniziale. Lincei Rend. **18**, 589 bis 595, 1909.

A. Occhialini, L'adescamento dell'arco voltaico. Lincei Rend. **18**, 508—512, 1909.

E. L. Lederer, Über eine Erscheinung bei der Quecksilberfunkenstrecke. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 259—261, 1909.

P. Royds, Further experiments on the constitution of the electric spark. Rep. Brit. Ass. Dublin 637—638, 1908.

J. de Kowalski, Potentiels explosifs et leur relation avec la courbure des électrodes. Arch. sc. phys. et nat. **27**, 620—622, 1909.

G. Ceruti, Sul potenziale esplosivo nell'aria compressa. Rend. Lomb. **42**, 476—495, 1909.

3. Elektrische Strahlen.

E. Gehrcke, Die Strahlen der positiven Elektrizität. 124 S. S. Hirzel, Leipzig 1909.

A. Righi, Sur la matière radiante et les rayons magnétiques. Arch. sc. phys. et nat. **27**, 333—351, 1909.

M. Moulin, Über die Ablenkung der Kanalstrahlen. Le Rad. **6**, 78—79, 1909.

A. Righi, Ricerche sperimentali sui raggi magnetici. Mem. di Bologna **5**, 241—296, 1908; **6**, 87—107, 1909.

A. Righi, Sui valori limiti del campo fra i quali si producono i raggi magnetici. Lincei Rend. **18**, 555—562, 1909.

J. Stark, Über die Lösung der Bindung von Valenzelektronen durch Stoß. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 168—180, 1909.

H. L. Bronson, Über α-Strahlen aus Radium *B*. Phys. Zeitschr. **10**, 393 bis 396, 1909.

T. S. Taylor, The retardation of alpha rays by metals and gases. Phys. Rev. **28**, 465—466, 1909.

W. Makower, On the number and absorption of the β-particles emitted by radium. Rep. Brit. Ass. Dublin 601—602, 1908.

C. Davisson, Note on radiation due to impact of β-particles upon solid matter. Phys. Rev. **28**, 469—470, 1909.

4. Die Ionen in Metallen.

K. Bädecker, Über eine eigentümliche Form elektrischen Leitvermögens bei festen Körpern. Ann. d. Phys. **29**, 566—584, 1909.

H. Pécheux, Des propriétés électriques des cupro-aluminiums (thermoélectricité et résistivité). C. R. **148**, 1041—1042, 1909.

A. H. Pfund, Die elektrischen und optischen Eigenschaften des metallischen Selens. Phys. Zeitschr. **10**, 340—346, 1909.

N. F. Smith, The effect of torsion on thermal and electrical conductivity. Phys. Rev. **28**, 429—437, 1909.

R. H. Goddard, On some peculiarities of electrical conductivity exhibited by powders and a few solid substances. Phys. Rev. **28**, 405—428, 1909.

A. H. W. Aten, Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen und ihren Salzen (Erste Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 641—671, 1909.

5. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

W. G. Wilcox, The validity of Faradays law at low temperatures. Journ. phys. chem. **13**, 383—387, 1909.

R. Lorenz u. **A. Böhi,** Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. II. Die elektrolytische Dissoziation des Wassers. Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 733—751, 1909.

P. Dutoit et **E. Gyr,** Conductivités électriques de solutions très diluées dans anhydride sulfureux. Journ. chim. phys. **7**, 189—203, 1909.

Y. Kato, The electrical conductivity and dissociation of sulphuric acid in aqueous solutions at higher temperatures. Mem. Coll. of Science Kyoto Univ. **1**, 332—351, 1908.

H. C. Jones and **E. G. Mahin,** The conductivity of solutions of lithium nitrate in ternary mixtures of acetone, methyl alcohol, ethyl alcohol

and water; together with the viscosity and fluidity of these mixtures. Amer. Chem. Journ. **41**, 433—442, 1909.

E. H. Riesenfeld u. **B. Reinhold,** Berechnung der Ionenhydratation aus der Überführungszahl und der Ionenbeweglichkeit. Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 672—689, 1909.

A. Wörmann, Berichtigung zu der Mitteilung: „Die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit einiger Säuren und Basen in wäßriger Lösung". Ann. d. Phys. **29**, 623—624, 1909.

E. W. Washburn, Bestimmung der Hydratation von Ionen durch Überführungsversuche in Gegenwart eines Nichtelektrolyten. Ztschr. f. phys. Chem. **66**, 513—554, 1909.

H. W. Foote and **N. A. Martin,** On the molecular condition of salts dissolved in a fused salt. II. The electrical conductivity of salts in fused mercuric chloride. Amer. Chem. Journ. **41**, 451—457, 1909.

A. H. W. Aten, Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen und ihren Salzen. (Erste Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **66**, 641—671.

C. Böhm-Wendt u. **E. v. Schweidler,** Über die spezifische Geschwindigkeit der Ionen in flüssigen Dielektrikas. Phys. Zeitschr. **10**, 379—382, 1909.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

R. Lorenz u. **P. E. Spielmann,** Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode. (Vierte Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 293—297, 1909.

R. Lorenz u. **P. E. Spielmann,** Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode. (Fünfte Mitteilung.) Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 349—355, 1909.

J. Billitzer, Über den absoluten Nullpunkt des Potentials. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 439—440, 1909.

A. P. Laurie, The electromotive force of jodine concentration cells with one electrode saturated with jodine. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29**, 304—315, 1909.

G. N. Lewis and **L. W. Sargent,** Potentials between liquids. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 363—367, 19 9.

G. N. Lewis and **L. W. Sargent,** Potential of the ferro-ferricyanide electrode. Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 355—363, 1909.

R. Abegg u. **J. Neustadt,** Über Oxydationspotentiale in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 264—266, 1909.

R. C. Abl, Über den Einfluß der Nichtelektrolyte auf die elektromotorische Kraft in Ketten. Diss. Bonn 1907.

M. Le Blanc u. **D. Reichinstein,** Zwitterelemente. III. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 268, 1909.

W. Böttger, Studie über die Brauchbarkeit der Quecksilberkathode. Chem. Ber. **42**, 1824—1839, 1909.

F. J. Brislee, Redetermination of the electrolytic potentials of silver and thallium. Trans. Faraday Soc. **4**, 159—164, 1909.

R. Beutner, Über neue galvanische Elemente. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 433—439, 1909.

C. N. Otin, Beiträge zum elektrochemischen Verhalten des Mangans. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 385—386, 1909.

C. N. Otin, Zur elektrolytischen Bestimmung des Mangans. Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 386—389, 1909.

P. Girard, Rôle de l'électrisation de contact dans la perméabilité des membranes aux électrolytes. C. R. **148**, 1047—1050, 1909.

N. Cybulski u. J. Dunin-Borkowski, Einfluß von Membranen und Diaphragmen auf elektromotorische Kräfte. Krak. Anz. 1909, 660—689.

Wl. Kistiakowsky, Ein Wechselstrom lieferndes galvanisches Element. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 268, 1909.

M. Chanoz, Action du courant continu sur les chaînes symmétriques de dissolutions acqueuses d'électrolytes n'ayant pas d'ions commun. C. R. **148**, 986—988, 1909.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

Ph. Frank, Die Stellung des Relativitätsprinzips im System der Mechanik und der Elektrodynamik. Wien. Ber. **118**, 373—446, 1909.

H. B. A. Bockwinkel, Sur les phénomènes du rayonnement dans un système qui se meut d'une vitesse uniforme par rapport à l'éther. Arch. Néerl. **14**, 149, 1909.

L. Hanni, Kinematische Interpretation der Maxwellschen Gleichungen mit Rücksicht auf das Reziprozitätsprinzip der Geometrie. (Fortsetzung.) Wien. Ber. **117**, 1317—1331, 1908.

W. Ritz u. A. Einstein, Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. Phys. Zeitschr. **10**, 323—324, 1909.

M. Reinganum, Gesichtspunkte für ein Strahlungsgesetz. I. Phys. Zeitschr. **10**, 351—355, 1909.

J. Weiß, Über das Plancksche Strahlungsgesetz. Phys. Zeitschr. **10**, 387 bis 390, 1909.

R. A. Houstoun, Electrons and the absorption of light. Nat. **80**, 338—339, 1909.

P. Gruner, Über die Bahnen eines punktförmigen Elektrons, das sich in der Äquatorialebene eines ruhenden Elementarmagneten bewegt. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 149—168, 1909.

A. Garbasso, Alcune trajettorie di elettroni. Lincei Rend. **18**, 583—589, 1909.

L. T. More, Theories of matter and mass. Phil. Mag. **18**, 17—26, 1909.

Cl. L. Speyers, The fundamental laws of matter and energy. Science **29**, 656—659, 1909.

F. Kuntze, Die Elektronentheorie der Brüder Hermann und Robert Graßmann. Phys. Zeitschr. **10**, 400—404, 1909.

A. Righi, Sul moto di un elettrone intorno ad un ione nel campo magnetico. Cim. **17**, 195—202, 1909.

W. Sutherland, The electric origin of molecular attraction. Phil. Mag. **17,** 657—670, 1909.

J. H. Jeans, The motion of electrons in solids. Part. II. Radiation of all wave-lengths in a perfectly reflecting enclosure. Natural radiation. Dependence of natural radiation on the law of force. Phil. Mag. **18,** 209—226, 1909.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

E. Rudolfi, Über die Dielektrizitätskonstanten von Gemischen fester Körper. Zeitschr. f. phys. Chem. **66,** 705—732, 1909.

C. L. B. Shuddemagen, Residual charges in dielectrics. Proc. Amer. Acad. **44,** 465—521, 1909.

J. Traube, Kohäsionskräfte und elektrische Kräfte. Beitrag zum Problem der Berührungselektrizität. Chem. Ber. **42,** 1594—1602, 1909.

R. Gans, Zur Theorie des Ferromagnetismus. 3. Mitteilung: Die reversible longitudinale und transversale Permeabilität. Ann. d. Phys. **29,** 301 bis 315, 1909.

P. Weiß, Les états magnétiques sont-ils des phases distinctes. Arch. sc. phys. et nat. **27,** 593—597, 1909.

W. Preußer, Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften Heuslerscher Aluminium-Manganbronzen von ihrer chemischen Zusammensetzung. 88 S. Diss. Marburg 1908.

S. Hilpert, Genetische und konstitutive Zusammenhänge in den magnetischen Eigenschaften bei Ferriten und Eisenoxyden. Chem. Ber. **42,** 2248—2261, 1909.

E. Wedekind, Die Magnetisierbarkeit magnetischer Verbindungen aus unmagnetischen Elementen. Zeitschr. f. phys. Chem. **66,** 614—632, 1909.

A. Dumas, Chaleur spécifique des substances ferromagnétiques, alliages de fer et de nickel. Arch. sc. phys. et nat. **27,** 352—382, 1909.

A. D. Roß and **R. C. Gray,** On the magnetic properties of certain copper alloys. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29,** 274—286, 1909.

J. G. Gray and **H. Higgins,** Low temperature experiments in magnetism. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29,** 287—294, 1909.

B. O. Peirce, On the magnetic properties at high excitations of a remarkably pure specimen of soft Norway iron. Sill. Journ. **28,** 1—8, 1909.

W. Brown, Mechanical stress and magnetisation of iron. Part. I. Sc. Proc. Dublin Soc. **12,** 101—122, 1909.

W. J. Crawford, Dimensional changes produced in iron and steel bars by magnetism. Nat. **80,** 339, 1909.

S. P. Thompson and **E. W. Moss,** On the self-demagnetising factor of bar magnets. Phil. Mag. **17,** 729—739, 1909.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

W. Ritz u. **A. Einstein,** Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. Phys. Zeitschr. **10,** 323—324, 1909.

J. Weiß, Über das Plancksche Strahlungsgesetz. Phys. Zeitschr. **10**, 387 bis 390, 1909.

M. Reinganum, Gesichtspunkte für ein Strahlungsgesetz. I. Phys. Zeitschr. **10**, 351—355, 1909.

Ch. Féry, Les lois du rayonnement et leur application correcte. Ann. chim. phys. **17**, 267—289, 1909.

V. Polara, Sul potere emissivo dei corpi neri. Lincei Rend. **18**, 513—518, 1909.

R. E. Nyswander, The distribution of energy in the spectrum of the tungsten filament. Phys. Rev. **28**, 438—445, 1909.

Ch. Féry, Quelques conséquences de l'emploi d'un récepteur sélectif dans la mesure de l'énergie rayonnante. C. R. **148**, 1043—1044, 1909.

H. A. Wilson, The statistical form of the curve of oscillation for the radiation emitted by a black body. Proc. Roy. Soc. **82**, 177—181, 1909.

E. Madelung, Molekulare Eigenschwingungen. Götting. Nachr. 1909, 100 bis 106.

E. Ch. C. Baly, K. A. Burke and **E. G. Marsden,** The absorption spectra of the nitrates in relation to the ionic theory. Journ. Chem. Soc. **95**, 1096—1105, 1909.

F. B. Pidduck, Note on the absorption of ultraviolet light by dilute solutions. Phil. Mag. **17**, 710—715, 1909.

J. E. Purvis and **A. Homer,** The absorption spectra of solid tetramethylpicene and of its solutions. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 82—84, 1909.

J. E. Purvis, The absorption spectra of mesitylene and trichloromesitylene. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15**, 89—90, 1909.

S. E. Sheppard, On the influence of their state in solution on the absorption spectra of dissolved dyes. Proc. Roy. Soc. **82**, 256—270, 1909.

A. Pflüger, Absorption ätherischer Öle im Ultraviolett. Phys. Zeitschr. **10**, 406, 1909.

Th. Turner, Transparent silver and other metallic films. Rep. Brit. Ass. Dublin 674, 1908.

A. H. Pfund, Die elektrischen und optischen Eigenschaften des metallischen Selens. Phys. Zeitschr. **10**, 340—346, 1909.

H. Zickendraht, Notiz über die Absorptionsgrenzen einiger Gläser im Ultraviolett. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 290—296, 1909.

R. Gans u. **H. Happel,** Zur Optik kolloidaler Metallösungen. Ann. d. Phys. **29**, 277—300, 1909.

L. Natanson, Sur la polarisation elliptique de la lumière transmise à travers un milieu absorbant et doué du pouvoir rotatoire. Journ. de phys. **8**, 321—347, 1909.

St. Loria, Über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Ann. d. Phys. **29**, 605—622, 1909.

E. Dorn u. **W. Lohmann,** Bestimmung der optischen Konstanten einiger flüssiger Kristalle. Ann. d. Phys. **29**, 533—565, 1909.

A. L. Bernoulli, Eine neue Methode zur Bestimmung der Dispersion der Metalle. Ann. d. Phys. **29**, 585—604, 1909.

O. M. Corbino, La tensioni create in un corpo elastico dalle distorsioni di Volterra e la conseguente doppia rifrazione accidentale. Lincei Rend. **18**, 437—444, 1909.

G. C. Trabacchi, I fenomeni di doppia rifrazione accidentale prodotti dalle tensioni create in un corpo elastico dalle distorsioni di Volterra. Lincei Rend. **18**, 444—449, 1909.

A. Garbasso e **G. Fubini,** Sopra il problema più generale dell'ottica. Cim. **17**, 229—240, 1909.

O. Rosenheim, Notiz zur Geschichte der optischen Aktivität des Tannins. Chem. Ber. **42**, 2452—2453, 1909.

L. Tschugaeff, Über anomale Rotationsdispersion. Chem. Ber. **42**, 2244 bis 2247, 1909.

K. Försterling, Über die Reflexion des Lichtes an natürlich aktiven Körpern. Ann. d. Phys. **29**, 809—832, 1909.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

A. Byk, Die neueren Anschauungen über das Wesen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Himmel u. Erde **21**, 394—404, 1909.

H. and **J. Becquerel** and **H. K. Onnes,** On phosphorescence at very low temperatures. Proc. Amsterdam **12**, 76—88, 1909.

J. Stark, Über Lichtemission im Bandenspektrum. Bemerkungen zu einer Abhandlung der Herren P. Lenard und S. Saeland. Ann. d. Phys. **29**, 316—330, 1909.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

Ch. Füchtbauer, Freiwillige Leitfähigkeit des Natriumdampfes und Beziehung zwischen Ionisation der Gase und der Absorption ihres Linienspektrums. Phys. Zeitschr. **10**, 374—377, 1909.

B. Strasser, Über den Einfluß von Verunreinigungen auf den Dopplereffekt im Spektrum der Kanalstrahlen des Wasserstoffs. Phys. Zeitschr. **10**, 404—405, 1909.

E. von Bahr, Über die Einwirkung des Druckes auf die Absorption ultraroter Strahlung durch Gase. Ann. d. Phys. **29**, 780—796, 1909.

J. Stark, Über Lichtemission im Bandenspektrum. Bemerkungen zu einer Abhandlung der Herren P. Lenard und S. Saeland. Ann. d. Phys. **29**, 316—330, 1909.

R. W. Wood and **D. V. Guthrie,** The ultraviolet absorption spectra of certain metallic vapors and their mixtures. Astrophys. Journ. **29**, 211 bis 233, 1909.

E. Bauer, Über die Strahlung und die Temperatur der Flammen. Le Rad. **6**, 110—116, 1909.

G. A. Hemsalech, On new methods of obtaining the spectra of flames. Rep. Brit. Ass. Dublin 638, 1908.

E. Wiedemann u. **A. Pospielow,** Über die Emissionsspektra der Metalldämpfe von Kadmium und Zink in Entladungsröhren. Erlanger Ber. **39**, 70—73, 1907.

Ch. Fabry et **H. Buisson,** Sur l'élargissement dissymétrique des raies du spectra de l'arc et leur comparaison avec celles du spectre solaire. C. R. **148**, 1240—1242, 1909.

M. Rosenmüller, Über Emission und Absorption des Kohlelichtbogens. Ann. d. Phys. **29**, 355—397, 1909.

E. E. Brooks, The magnesium spectrum under reduced pressure. Astrophys. Journ. **29**, 177—189, 1909.

W. G. Duffield, Polar lines in arc spectra. Rep. Brit. Ass. Dublin 638—639, 1908.

M. La Rosa, Umwandlungen des Spektrums des selbsttönenden Lichtbogens. Ann. d. Phys. **29**, 249—276, 1909.

M. La Rosa, Trasformazioni dello spettro dell'arco elettrico cantante. Cim. **17**, 203—228, 1909.

A. S. King, The relative intensities of the yellow, orange and red lines of calcium in electric furnace spectra. Astrophys. Journ. **29**, 190—197, 1909.

R. W. Wood, The selective reflection of monochromatic light by mercury vapour. Phil. Mag. **18**, 187—193, 1909.

R. W. Wood, Die selektive Reflexion monochromatischen Lichtes an Quecksilberdampf. Phys. Zeitschr. **10**, 425—429, 1909.

R. W. Wood, The complete Balmer series in the sodium spectrum. Astrophys. Journ. **29**, 97—100, 1909.

W. Ritz, Series in the barium spectrum. Astrophys. Journ. **29**, 243—244, 1909.

Cl. Schaefer, Zur Dispersionstheorie der Serienspektren. Ann. d. Phys. **29**, 715—722, 1909.

F. Paschen, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra. II. (Spektren von Thallium, Aluminium, Zink, Cadmium, Magnesium, Calcium.) Ann. d. Phys. **29**, 625—663, 1909.

Ch. de Watteville, Über die Flammenspektra einiger Metalloide. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 279—285, 1909.

H. E. Watson, On the wave-lengths of lines in the secondary spectrum of hydrogen. Proc. Roy. Soc. **82**, 189—204, 1909.

A. Dufour, The secondary spectrum of hydrogen. Phil. Mag. **17**, 854—855, 1909.

E. J. Evans, The arc spectrum of iron λ 6855 to λ 7364. Astrophys. Journ. **29**, 157—159, 1909.

E. J. Evans, The arc spectrum of titanium from λ 5866 to λ 7364. Astrophys. Journ. **29**, 160—163, 1909.

J. H. Pollok, On the quantitative spark spectra of titanium, uranium and vanadium. Sc. Proc. Dublin Soc. **11**, 331—338, 1909.

J. H. Pollok, On the spectrographic analysis of a specimen of commercial thallium. Sc. Proc. Dublin Soc. **11**, 338—344, 1909.

H. Nagaoka, Sur la structure complexe de quelque raies du spectre du mercure. Arch. sc. phys. et nat. **27**, 479—486, 1909.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

H. A. Wilson, An attempt to detect some electro-optical effects. Proc. Roy. Soc. **82**, 224—226, 1909.

J. Chaudier, Etude expérimentale des propriétés électrooptiques des liqueurs mixtes. Journ. de phys. 8, 422—439, 1909.

B. E. Moore, Der Zeeman-Effekt bei den Linien des Thoriumspektrums. Phys. Zeitschr. **10**, 297—307, 1909.

W. Ritz, Über einige anomale Zeeman-Effekte im Spektrum von Thorium. (Bemerkung zu der vorstehenden Arbeit des Herrn B. E. Moore.) Phys. Zeitschr. **10**, 307—308, 1909.

F. Koláček, Phänomenalogisches über Dispersion und Zeeman-Effekt. Ann. d. Phys. **29**, 466—522, 1909.

O. M. Corbino, L'emissione luminosa nei varî azimut da parte d'un vapore incandescente in un campo magnetico. Cim. **17**, 144—148, 1909.

M. Tenani, Sulla scomposizione magnetica delle linee spettrali. Lincei Rend. **18**, 295—691, 1909.

A. Dufour, Sur un exemple de phénomène de Zeeman longitudinal positif pur dans les spectres d'émission des vapeurs. C. R. **148**, 1311—1312, 1909.

A. Dufour, Observation, faite parallèlement aux lignes de force, des dissymmétries de positions et d'intensités des composantes magnétiques de certaines raies d'émission; nouveau type de dissymmétrie de positions. C. R. **148**, 1594—1596, 1909.

G. J. Elias, Über anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation. (Zweite Mitteilung.) Verh. D. Phys. Ges. **11**, 207—210, 1909.

H. E. J. G. du Bois et **G. J. Elias,** L'influence de la température et de l'aimantation sur les spectres d'absorption et de fluorescence sélectives. Arch. Néerl. **14**, 87—156, 1909.

G. Meslin, Sur le dichroïsme magnétique des terres rares. C. R. **148**, 1598 bis 1599, 1909.

H. Behrens, Über magnetische Zirkularpolarisation in Metallen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 207—220, 1909.

U. Meyer, Die magnetische Rotationsdispersion im ultraroten Teil des Spektrums. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 281—289, 1909.

N. Stoyanoff, Bestimmung der axialen Feldstärke einer Drahtrolle durch Wägung und ihre Anwendung zur Ableitung von absoluten Werten der Verdetschen Konstante für einige Flüssigkeiten. (Mit Bemerkungen von W. Voigt.) Phys. Zeitschr. **10**, 430—438, 1909.

L. R. Ingersoll, Magnetic rotation in iron cathode films. Phil. Mag. **18**, 74—102, 1909.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

Ch. G. Barkla and **C. A. Sadler,** The absorption of Röntgen-rays. Phil. Mag. **17**, 739—760, 1909.

Ch. G. Barkla and **Ch. A. Sadler,** Homogeneous secondary Röntgen radiations. Proc. Phys. Soc. London **21**, 336—373, 1909.

Ch. A. Sadler, Transformations of X-rays. Phil. Mag. **18,** 107—132, 1909.
F. Throm, Über die Absorption der Röntgenstrahlen durch Metallbleche verschiedener Dicke, gemessen durch die von den Röntgenstrahlen bewirkte Ionisation der Gase. Diss. Basel 1907.
M. Steffens, Über die Absorption der photographisch wirksamen Röntgenstrahlen durch einige der wichtigsten Elemente. Diss. Basel 1907.
Y. Tuomikoski, Die Absorption der γ-Strahlung des Radiums durch Blei. Phys. Zeitschr. **10,** 372—374, 1909.
J. Herweg, Über die Polarisation der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **29,** 398—400, 1909.
W. H. Bragg and **J. L. Glasson,** On a want of symmetry shown by secondary X-rays. Phil. Mag. **7,** 855—864, 1909.
B. Walter u. **R. Pohl,** Weitere Versuche über die Beugung der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **29,** 331—354, 1909.
J. A. Crowther, On the secondary Röntgen radiation from air and ethyl bromide. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15,** 101—105, 1909.
R. D. Kleeman, The nature of the ionisation produced in a gas by γ-rays. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15,** 169—177, 1909.
R. D. Kleeman, The ionisation in various gases by secondary γ-rays. Proc. Roy. Soc. **82,** 358—377, 1909.
L. Vegard, An experiment on ionisation with γ-rays. Proc. Cambr. Phil. Soc. **15,** 78—81, 1909.
B. Walter, Über die „Deutlichkeit" in Röntgenbildern. Fortschr. a. d. G. d. Röntgenstr. **13,** 148—154, 1909.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

W. Ramsay, Elements and electrons. Journ. chem. soc. **95,** 624—637, 1909.
H. Bateman, A suggestion with regard of the meaning of valency. Rep. Brit. Ass. Dublin 634—635, 1908.
A. Garbasso, La struttura degli atomi materiali. Cim. **17,** 117—143, 1909.
F. H. Loring, Mathematically harmonising the elements. Some chemical regularities. Chem. News **99,** 241—242, 1909.
J. E. Tomlinson, A method of harmonising the elements with mathematical theory and the potential energy of the elements. Chem. News **99,** 298, 1909.
J. Perrin, Wie wägt man ein Atom? Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 269—277, 1909.
St. Jahn, Über einen Fortschritt in der atomistischen Auffassung der Materie. Bericht. Jahrb. d. Rad. u. El. **6,** 229, 1909.
H. St. Hatfield, Eine neue Schätzung der Atomgröße. Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 389—390, 1909.
L. Dubreuil, Les vraies valeurs des poids atomiques. IV. Quelle est la valeur mathématique de ma méthode. Bull. soc. chim. **5,** 660—667, 1909.

L. Dubreuil, Les vraies valeurs des poids atomiques. III. Les déterminations de Stas (suite). Bull. soc. chim. 5, 341—348, 348—355, 604—610, 610—613, 1909.

Ph. A. Guye, Travaux récents exécutés à Genève sur la revision des poids atomiques. Arch. sc. phys. et nat. 27, 557—592, 1909.

R. Wh. Gray u. F. Pl. Burt, Die relativen Atomgewichte von Wasserstoff und Chlor. Proc. Chem. Soc. 24, 215—216, 1908.

G. P. Baxter, E. Mueller u. M. A. Hines, Revision des Atomgewichts von Chrom. Erste Mitteilung: Die Analyse von Silberchromat. Zeitschr. f. anorg. Chem. 62, 313—330, 1909.

G. P. Baxter u. K. H. Jesse jr., Revision des Atomgewichts von Chrom. Zweite Mitteilung: Die Analyse von Silberbichromat. Zeitschr. f. anorg. Chem. 62, 331—343, 1909.

A. Gutbier, Über das Atomgewicht des Palladiums. II. Mitteilung: A. Gutbier, P. Haas u. H. Gebhardt. Die Analyse des Pallado-soaminbromids. Journ. f. prakt. Chem. 79, 457—474, 1909.

A. Hüttlinger, Studien über das Rhodium. Das Atomgewicht des Rhodiums. Erlanger Ber. 39, 1—50, 1907.

G. Ter Gazarian, Revision du poids atomique du phosphore, densité du gaz hydrogène phosphoré. C. R. 148, 1397—1399, 1909.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

A. Colson, Sur les conditions nécessaires aux réactions directes et le sens du courant électrique produit dans l'attaque des métaux par le soufre. C. R. 148, 1183—1186, 1909.

A. Gutbier, Erscheinungen bei der Elektrolyse von Wismutsalzlösungen. Nach Versuchen von L. Birckenbach und B. R. Bünz. Erlanger Ber. 39, 172—175, 1907.

G. Barborovsky u. G. Kužma, Studie über das sogenannte elektrolytische Superoxyd des Silbers. Zeitschr. f. phys. Chem. 67, 48—63, 1909.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

E. Warburg, Über chemische Reaktionen, welche durch die stille Entladung in gasförmigen Körpern herbeigeführt werden. Bericht. Jahrb. d. Rad. u. El. 6, 181—229, 1909.

J. Stark, Über die Lösung der Bindung von Valenzelektronen durch Stoß. Jahrb. d. Rad. u. El. 6, 168—180, 1909.

A. Holt, The dissociation of water vapour. Phil. Mag. 17, 715—723, 1909.

E. Comanducci, Influenza delle scariche elettriche oscure sopra alcuni miscugli di gas e vapori. Rend. di Napoli 15, 15—17, 1909.

C. Doelter, Über die Einwirkung von Radium- und ultravioletten Strahlen auf die Mineralfarben. Monatshefte f. Chem. 30, 179—229, 1909.

B. G. Cobb, An account of the influence of high potential discharge on amorphous gold. Chem. News **99,** 209—210, 1909.

V. Kohlschütter, Über die kathodische Zerstäubung von Metallen in verdünnten Gasen. V. Mitteilung. Die Zerstäubungsreihe der Metalle und der Einfluß des Gases auf die Zerstäubbarkeit. Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 316—328, 1909.

L. Houllevigue, Sur les projections cathodiques. C. R. **148,** 1320—1322, 1909.

H. T. Barnes and **A. N. Shaw** with a note by **J. Zeleny,** A phenomenon connected with the discharge of electricity from pointed conductors. Proc. Roy. Soc. **82,** 336—350, 1909.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

W. D. Bancroft, The electrochemistry of light. VI. Journ. phys. chem. **13,** 269—331, 1909.

W. D. Bancroft, The electrochemistry of light. VII. Journ. phys. chem. **13,** 449—468, 1909.

F. Weigert, Zur Berechnung photochemischer Prozesse. (Erwiderung an Herrn Byk.) Chem. Ber. **42,** 1783—1786, 1909.

F. Weigert, Photochemische Reaktionsgeschwindigkeiten. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7,** 273—279, 1909.

A. Byk, Zur Kenntnis der Photopolymerisation des Anthrazens. Zeitschr. f. phys. Chem. **67,** 64—77, 1909.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Nota XIV. Linc. Rend. **18,** 317—322, 1909.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. (XV. Mitteilung.) Chem. Ber. **42,** 1510—1515, 1909.

G. Ciamician et **P. Silber,** Actions chimiques de la lumière. Ann. chim. phys. **16,** 474—520, 1909.

F. Fischer, Über die Bildung von Ozon durch ultraviolettes Licht. Chem. Ber. **42,** 2228—2230, 1909. Phys. Zeitschr. **10,** 453—454, 1909.

G. Leimbach, Die absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7,** 157—178, 181—207, 1909.

H. H. Turner, On the relation between intensity of light, time of exposure and photographic action. Rep. Brit. Ass. Dublin 604, 1908.

R. J. Wallace and **H. B. Lemon,** Studies in sensitometry. III. On the evaluation of the reciprocity law, basic fog and preliminary exposure. Astrophys. Journ. **29,** 146—156, 1909.

R. Lohmeyer, Untersuchungen über die Gradation von Bromsilber-Gelatine-Trockenplatten unter dem Einfluß von Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge. 50 S. Diss. Marburg 1909.

E. E. Fournier d'Albe, On photography by reflection under contact. Sc. Proc. Dublin Soc. **12,** 97—100, 1909.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

W. Marckwald, Radioactivity. Amer. Chem. Journ. **41**, 515—557, 1909.

E. Meyer, Nachtrag zu dem Bericht über die zeitlichen Schwankungen der radioaktiven Strahlung. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 242—245, 1909.

B. de Szyszkowski, Radioactivity in relation to Morozoffs theory of constitution of atoms. Nat. **80**, 276, 1909.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

W. Duane, Le dégagement de chaleur des corps radioactifs. C. R. **148**, 1448—1451, 1909.

W. Duane, La chaleur du polonium. C. R. **128**, 1665—1667, 1909.

H. H. Poole, A determination of the rate of evolution of heat by pitchblende. Rep. Brit. Ass. Dublin 635, 1908.

K. E. F. Schmidt, Strahlengang und magnetische Ablenkung der an scharfen Kanten hervorgerufenen Sekundärstrahlung des Radiums. Naturf.-Ges. zu Halle a. S., 8 S., 1909.

W. Makower, On the number and absorption of the β-particles emitted by radium. Rep. Brit. Ass. Dublin 601—602, 1908.

H. L. Bronson, Über α-Strahlen aus Radium *B*. Phys. Zeitschr. **10**, 393 bis 396, 1909.

T. S. Taylor, The retardation of alpha rays by metals and gases. Phys. Rev. **28**, 465—466, 1909.

Y. Tuomikoski, Die Absorption der γ-Strahlung des Radiums durch Blei. Phys. Zeitschr. **10**, 372—374, 1909.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

F. Soddy, The production of radium from uranium. Nat. **80**, 308—309, 1909.

F. Soddy, Die Bildung von Radium aus Uranium. Phys. Zeitschr **10**, 396, 1909.

E. Gleditsch, Sur le radium et l'uranium contenus dans les minéraux radioactifs. C R. **148**, 1451—1453, 1909.

R. W. Forsyth, The effect of temperature on the rate of production of uranium *X*. Phil. Mag. **18**, 207—209, 1909.

B. Szilard, Über das Aktinium und Ionium. Le Rad. **6**, 80—82, 1909.

E. Rutherford, Condensation of the radium emanation. Phil. Mag. **17**, 723 bis 729, 1909.

A. Laborde, Sur la condensation de l'émanation du radium. C. R. **148**, 1591—1593, 1909.

H. Sirk, Versuche über die kathodische Ausfällung der Thoriuminduktion aus ihren salzsauren Lösungen. Wien. Ber. **118**, 363—371, 1909.

L. Chaumont, Bemerkungen über den Diffusionskoeffizienten der Radiumemanation in Luft. Le Rad. **6**, 106—108, 1909.

T. Royds, The grating spectrum of radium emanation. Rep. Brit. Ass. Dublin 635–636, 1906.

A. Debierne, Sur l'émanation du radium. C. R. **148**, 1264—1267, 1909.

R. Wh. Gray and **W. Ramsay,** Some physical properties of radium emanation. Journ. chem. soc. **95,** 1073—1085, 1909.

W. Makower, The volatility of radium *A* and radium *C.* Mem. Manchester Soc. **53,** Nr. 7, 8, 1909.

W. Ramsay, Do the radioactive gases (emanations) belong to the argon series. Rep. Brit. Ass. Dublin 601, 1908.

A. Debierne, Über die Abscheidung der induzierten Radioaktivität des Radiums. Le Rad. **6**, 97—106, 1909.

S. Ruß and **W. Makower,** The expulsion of radioactive matter in the radium transformations. Proc. Roy. Soc. **82**, 205—224, 1909.

S. Ruß u. **W. Makower,** Die Ausstoßung radioaktiver Materie bei den Umwandlungen des Radiums. Phys. Zeitschr. **10**, 361—372, 1909.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Die Ausstoßung radioaktiver Materie bei den Umwandlungen des Radiums. Bemerkung zu der Arbeit von S. Ruß und W. Makower. Phys. Zeitschr. **10**, 422—423, 1909.

J. C. Mc Lennan, On the relation of „recoil" phenomena to the final radioactive product of radium. Nat. **80**, 490—491, 1909.

R. J. Strutt, The leakage of helium from radioactive minerals. Proc. Roy. Soc. **82**, 166—169, 1909.

R. J. Strutt, A direct estimate of the minimum age of thorianite. Nat. **80**, 308, 1909.

J. A. Gray, Liberation of helium from radioactive minerals by grinding. Proc. Roy. Soc. **82**, 301—306, 1909.

W. N. Hartley, Lithium in radioactive minerals. Rep. Brit. Ass. Dublin 672—673, 1908.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

C. Doelter, Über die Einwirkung von Radium- und ultravioletten Strahlen auf die Mineralfarben. Monatsh. f. Chemie **30**, 179—229, 1909.

L. Frischauer, Sur une influence du radium sur la vitesse de cristallisation. C. R. **148**, 1251—1254, 1909.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

J. Štěp, Über die Radioaktivität der in der k. k. Uranfarbenfabrik zu St. Joachimsthal erzeugten Roh-, Zwischen- und Endprodukte. Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. **57**, 155—158, 173—176, 1909.

J. Joly, On the distribution of thorium in the earths surface materials. Phil. Mag. **17**, 760—765, 1909.

J. Joly, On the distribution of thorium in the earth's surface materials. Phil. Mag. **18**, 140—145, 1909.

G. A. Blanc, On the distribution of thorium in the earth's surface materials. Phil. Mag. **18**, 146—148, 1909.

G. A. Blanc, Il torio considerato come agente della radioattività terrestre. Cim. **17**, 149—167, 1909.

H. Ebert, Registrierung der dem Erdboden entquellenden Emanationsmengen. Phys. Zeitschr. **10**, 346—350, 1909.

H. Sieveking, Induzierte Aktivität auf hoher See. Phys. Zeitschr. **10**, 398 bis 399, 1909.

A. S. Eve, On the amount of radium present in sea-water. Phil. Mag. **18**, 102—107, 1909.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

6. Band. Jahr 1909. Heft 4.

Berichte.

Die neueren Forschungen über die durch Licht- und Röntgenstrahlen hervorgerufene Emission negativer Elektronen.

Von **Rudolf Ladenburg.**

A. Einleitung.

Im vorliegenden Bericht will ich eine zusammenfassende Darstellung der neueren Forschungen über die durch Licht- und Röntgenstrahlen hervorgerufene Emission negativer Elektronen geben; unter Licht will ich dabei nicht nur sichtbares, sondern, und sogar vornehmlich, ultraviolettes Licht verstehen, dagegen will ich nicht die durch korpuskulare Strahlen erzeugte Elektronenemission behandeln. So spaltet sich der Bericht in zwei — etwas ungleiche — Teile, von denen der erste die eigentlichen lichtelektrischen Erscheinungen begreift, während der zweite sich mit der durch Röntgenstrahlen hervorgerufenen Elektronenemission befaßt.

Die bis zum Jahre 1904 bekannten Erscheinungen des lichtelektrischen Effekts sind von E. v. Schweidler in diesem Jahrbuch (**1**, 358—400) besprochen worden. Mein Bericht behandelt deshalb nur die seit 1904 erschienenen Arbeiten; und zwar will ich dabei nur solche Arbeiten besprechen, bei denen eine durch die Bestrahlung hervorgerufene Emission von Elektronen unmittelbar oder mittelbar als Ur-

sache der untersuchten Erscheinung erkannt ist oder vermutet wird, und mich deshalb, ebenso wie Schweidler, nicht mit den häufig auch als lichtelektrisch bezeichneten Phänomenen befassen, bei denen elektrische Erscheinungen der bestrahlten Substanz, wie Widerstand oder elektromotorische Kraft, durch die Bestrahlung beeinflußt werden.

Die Geschichte der hier zu besprechenden lichtelektrischen Erscheinungen beginnt mit der Entdeckung von Heinrich Hertz (1887) der gegenseitigen Beeinflussung zweier Funkenstrecken, die Hertz durch die Wirkung des von der Funkenstrecke ausgehenden ultravioletten Lichtes erklären konnte. Daran schloß sich die von Hallwachs entdeckte Tatsache (1888), daß gewisse negativ geladene Körper unter dem Einfluß von Belichtung, besonders mit ultravioletten Strahlen, ihre Ladung verlieren, und daß ungeladene eine positive Ladung annehmen. Der Nachweis, daß diese Erscheinungen auch im Vakuum stattfinden (Lenard, J. J. Thomson u. a. 1899), führte zur Erklärung der beobachteten Phänomene durch Elektronenemission der bestrahlten Substanz.

In der Zeit seit 1904 haben auf diesem Gebiete wohl den größten Fortschritt die im Vakuum angestellten Untersuchungen über die Abhängigkeit der Zahl und Geschwindigkeit der emittierten Elektronen von der Wellenlänge des wirkenden Lichtes, von der Temperatur und von der Natur des belichteten Körpers gebracht; sie sind deshalb in diesem Bericht an erster Stelle behandelt. Es folgt darauf die Besprechung der Erscheinungen an Metallen im gasverdünnten und gaserfüllten Raum; sie sind infolge des Einflusses der Gasmoleküle komplizierterer Art und immer noch wenig aufgeklärt. Elektronenabsorption, Gasionisation und Okklusion von Gasresten führen zu ganz andern Phänomenen als im Vakuum und bringen den lichtelektrischen Effekt in Beziehung zum Voltaeffekt und zum Kathodengefälle. Sehr erweitert seit 1904 dagegen ist unsere Kenntnis der Erscheinungen, die bei Belichtung nichtmetallischer Körper stattfinden, und in den meisten Fällen ist trotz der verwickelten Verhältnisse gezeigt oder wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß auch hier der lichtelektrische Effekt auf einer Elektronenemission der belichteten Substanz beruht. Die erst jüngst gefundenen Beziehungen des lichtelektrischen Effektes zu photochemischen Prozessen, zur Fluoreszenz und zur Phosphoreszenz bilden den Abschluß dieses Abschnittes.

Der zweite, wesentlich kürzere Teil des Berichtes behandelt die durch Röntgenstrahlen hervorgerufene Elektronenemission, und zwar von ihrer Entdeckung durch Curie-Sagnac und Dorn an.

Trotz der wenigen Jahre, in denen hierüber gearbeitet ist, sind die wichtigsten Eigenschaften dieser sekundären Elektronen aufgefunden worden, die erkennen lassen, daß die Erzeugung dieser Elektronen im Prinzip derselbe Vorgang ist wie die durch sichtbares oder ultraviolettes Licht hervorgerufene Elektronenemission.

Dem eigentlichen Bericht vorangestellt habe ich ein im wesentlichen chronologisch geordnetes Literaturverzeichnis; insoweit als es den lichtelektrischen Effekt betrifft, schließt es an das des Herrn v. Schweidler (s. o.) an und beginnt deshalb erst mit dem Jahre 1904. Auf die fortlaufenden Nummern des Verzeichnisses verweisen die in eckige Klammern eingeschlossenen Nummern hinter den im Text zitierten Namen. Lichtelektrische Arbeiten vor 1904 und Arbeiten, die nicht direkt zu dem besprochenen Gebiet gehören, auf die aber Bezug genommen werden mußte, sind meist in Anmerkungen des Textes selbst zitiert. Die bisweilen zugefügten Buchstaben: S. B. vor einer Zahl sind Hinweise auf die Seitenzahlen oder die fortlaufenden Nummern der Literaturübersicht des Schweidlerschen Berichtes.

Am Schluß des Berichtes habe ich die theoretischen Vorstellungen zusammenfassend besprochen, die man sich über den Vorgang der Elektronenemission bisher gebildet hat, nämlich die Lenardsche Vorstellung von einer „Auslösung“ der Elektronen und die Einsteinsche Lichtquantenhypothese. Eine gemeinsame Erklärung aller zurzeit bekannten Eigenschaften der durch Strahlung erzeugten sekundären Elektronen im Einklang mit unseren bisherigen Anschauungen über die Elektronen und über die Natur der Strahlung scheint allerdings noch nicht möglich. So nützlich die Lichtquantenhypothese auch zum Verständnis der Erscheinungen der Elektronenemission und anderer die Erzeugung bez. Verwandlung des Lichtes betreffender Phänomene ist, so hat sie doch nur wenig Anerkennung gefunden, da es bisher noch nicht gelungen ist, die atomistischen Vorstellungen, die dieser Hypothese zugrunde liegen, mit unsern bisherigen Anschauungen über die Natur der Strahlung in Einklang zu bringen. Trotzdem habe ich die Lichtquantenhypothese und ihre Grundlagen — auch auf Wunsch des Herrn Herausgebers dieses Jahrbuchs — sehr ausführlich besprochen. Denn es ist wohl nicht die Aufgabe dieses Berichts nur allgemein anerkannte Wahrheiten zu referieren, sondern er soll möglichst vollständig alles enthalten, was auf diesem Gebiete bisher gearbeitet und Nützliches gedacht worden ist, und dadurch denen, die über die betreffenden Erscheinungen arbeiten oder nur sich orientieren wollen, einen bequemen Überblick über das bisher Geleistete und vielleicht

auch Hinweise geben, in welcher Richtung weiter zu forschen besonders lohnend erscheint.

B. Literaturverzeichnis.

I. Originalarbeiten.

1899:

1. G. Sagnac, Über Sekundärstrahlen. C. R. **128**, 300.

1900:

2. P. Curie u. G. Sagnac, Elektronenemission beim Auftreffen von X-Strahlen auf ein Metall. C. R. **130**, 1013.
3. E. Dorn, Sekundäre Kathodenstrahlen. Abh. d. Naturf.-Ges. zu Halle **22**, 39; Arch. Néerl. (2) **5** (Jubelband für H. A. Lorentz), 595.

1901:

4. M. Planck, Über das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum des schwarzen Körpers. Ann. d. Phys. (4) **4**, 553.

1902:

5. A. Pochettino, Über den Einfluß niedriger Temperatur auf die Widerstandsänderung des Selens durch das Licht. Rend. R. Acc. dei Lincei (5) **11**, [I] 286.

1903:

6. G. Holtsmark, Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen durch sekundäre Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. (4) **10**, 522.
7. R. v. Lieben, Zur Polarisation der Röntgenstrahlung. Phys. Ztschr. **4**, 469.

1904:

8. J. J. Thomson, Negative Elektrizitätsabgabe eines Metalls bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen. Cambr. Proc. **12**, 312.
9. A. Pflüger, Die Quecksilberlampe als ultraviolette Lichtquelle. Phys. Ztschr. **5**, 414.
10. Erich Ladenburg, Spektrale Energieverteilung der Quecksilberlampe aus Quarzglas. Phys. Ztschr. **5**, 525, 556.
10a. E. S. Eve, Über Sekundärstrahlung der β- und γ-Strahlen des Radiums. Phil. Mag. (6) **8**, 669.

1905:

11. H. Scholl, Lichtelektrische Wirkung an feuchtem Silberjodid. Ann. d. Phys. **16**, 193, 417.
12. H. Dufour, Bemerkungen über einige aktinoelektrische Beobachtungen. Phys. Ztschr. **6**, 872.
13. C. Carpini, Über den lichtelektrischen Effekt des Selens. Rend. R. Acc. dei Lincei (5) **14**, 667.
14. J. J. Thomsen, Elektronenemission von Alkalimetallen. Phil. Mag. (6) **10**, 584.
14a. J. A. Mc Clelland, Über Sekundärstrahlen. Phil. Mag. (6), **9**, 230.
15. A. Einstein, Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. Ann. d. Phys. (4) **17**, 132.

16. P. Lenard, Über die Lichtemission der Alkalidämpfe und -salze und über die Zentren dieser Emissionen. Ann. d. Phys. (4) **17**, 197.
17. R. Reiger, Lichtelektrische Zerstreuung an Isolatoren bei Atmosphärendruck. Ann. d. Phys. (4) **17**, 935 (s. a. Sitzber. d. phys-med. Soc. Erlangen **37**, 1).
18. R. Reiger, Über das Verhältnis von e/m bei lichtelektrischen Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. (4) **17**, 947 (a. Verh. d. D. phys. Ges. **7**, 123).
19. F. R. Gorton, Neuer lichtelektrischer Versuch. Verh. d. D. phys. Ges. **7**, 42.
20. K. Hahn, Über die ladende Wirkung der Röntgenstrahlen. Diss. Gießen; Ann. d. Phys. (4) **18**, 140.
21. W. Wien, Über die Energie der Röntgenstrahlen im Verhältnis zur Energie der sie erzeugenden Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. (4) **18**, 991.
22. E. Angerer, Energiemessung an Röntgenstrahlen. Diss. München (Ann. d. Phys. (4) **21**, 87, 1906).

1906:

23. R. Lindemann, Lichtelektrische Photometrie und Natur der lichtelektrisch wirksamen Strahlung im Kohlebogen. Ann. d. Phys. (4) **19**, 807.
24. O. Rohde, Über Oberflächenfestigkeit bei Farbstofflösungen, über lichtelektrische Wirkung bei denselben und bei den Metallsulfiden. Diss. Kiel; Ann. d. Phys. (4) **19**, 935 (vgl. a. Cl. Schaefer, Lichtelektrische Versuche an Elektrolytoberflächen. Phys. Ztschr. **6**, 265, 1905 u. W. Hallwachs, Bemerkungen hierzu. Phys. Ztschr. **6**, 376).
25. Madame Beaudeuf, Fernwirkende Aufladung im elektrischen Felde. C. R. **143**, 895, 1139.
26. A. Pochettino, Lichtelektrische Beobachtung an Anthracen. Rend. R. Acc. dei Lincei (5) **15**, [I], 355, [II], 171.
27. Harry S. Hower, Produktion von Ozon durch einen lichtelektrischen Strom in Sauerstoff. Phys. Rev. **23**, 251.
28. F. Aigner, Einfluß des Lichtes auf elektrostatisch geladene Konduktoren. Sitzber. d. Ak. d. Wiss. zu Wien **115** (IIa), 1485.
29. F. Holman, Über den Einfluß von absorbiertem Wasserstoff auf den lichtelektrischen Strom. Am. Ass. for the Adv. of Science, Ithaca (a. Phys. Rev. **25**, 81, 1907).
30. J. Braun, Lichtelektrische Wirkung an Alkalimetallen. Diss. Bonn.
31. A. Einstein, Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption. Ann. d. Phys. (4) **20**, 199.
32. H. Dember, Lichtelektrischer Effekt und Kathodengefälle an Alkalimetallen. Diss. Berlin; Ann. d. Phys. (4) **20**, 379.
33. H. Dember u. G. Gehlhoff, Lichtelektrischer Effekt und Kathodengefälle an *K-Na*-Legierung. Verh. d. D. phys. Ges. **8**, 264.
34. W. Ramsay u. J. F. Spencer, Erzeugung chemischer und elektrischer Veränderungen durch ultraviolettes Licht. Phil. Mag. (6) **12**, 397

35. G. Sagnac, Röntgenstrahlen und ihre Sekundärstrahlen. Phys. Ztschr. **7**, 41.
36. Chr. Füchtbauer, Sekundärstrahlung und Reflexion der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **7**, 153, 748.
37. W. Seitz, Sekundärstrahlen weicher Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **7**, 689.
38. J. Herweg, Über die Herabsetzung des Funkenpotentials durch Bestrahlung der Funkenstrecke. Phys. Ztschr. **7**, 924.
39. A. Lienhop, Lichtelektrische Wirkung bei tiefen Temperaturen. Diss. Kiel; Ann. d. Phys. (4) **21**, 284.
40. Edna Carter, Über das Verhältnis der Energie der Röntgenstrahlen zur Energie der sie erzeugenden Kathodenstrahlen. Diss. Würzburg; Ann. d. Phys. (4) **21**, 955.
41. W. Hallwachs, Über die lichtelektrische Ermüdung. Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. **58**, 341 (s. a. Ann. d. Phys. (4) **28**, 459, 1907; Verh. d. D. phys. Ges. **8**, 449; Phys. Ztschr. **7**, 766).

1907:

42. R. A. Millikan u. George Winchester, Temperatureinfluß auf den lichtelektrischen Effekt im Vakuum und die Reihe der lichtelektrischen Empfindlichkeit der Metalle. Phys. Rev. **24**, 116; Phil. Mag. (6) **14**, 188 (s. a. George Winchester, Phys. Rev. **25**, 163, vorgetr. 29. IX. 1906).
43. Erich Ladenburg, Über den lichtelektrischen Effekt bei hohen Temperaturen. Verh. d. D. phys. Ges. **9**, 165 (vorgetr. 8. III. 1907).
44. W. Mansergh Varley u. Fr. Unwin, Über den Einfluß der Temperatur auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle. Proc. of the R. Soc. Edinbg. (2) **27**, 117 (vorgetr. 18. III. 1907).
45. L. T. More, Ermüdung von Metallen bei Bestrahlen mit Röntgenstrahlen. Phil. Mag. (6) **13**, 708.
46. A. Pochettino, Lichtelektrischer Effekt und elektromotorische Kraft von Kupferverbindungen. Rend. R. Acc. dei Linc. (5) **16**, [II] 58.
47. A. Einstein, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. (4) **22**, 180.
48. J. Stark, Über die Fluoreszenz des Benzols im Ultraviolett. Phys. Ztschr. **8**, 81.
49. C. D. Cooksey, Sekundäre von Röntgenstrahlen erzeugte korpuskulare Strahlung an verschiedenen Metallen. Sill. Journ. **24**, 285, Referat: Fortschritte d. Phys. 1907 (2), 184.
50. H. St. Allen, Lichtelektrische Ermüdung von Zink. Proc. Roy. Soc. (A) **78**, 483.
51. J. O. Griffith, Intensität des ultravioletten Lichtes und Zahl der emittierten Elektronen. Phil. Mag. (6) **14**, 297.
52. J. Stark, Latente Fluoreszenz und optische Sensibilisation. Phys. Ztschr. **8**, 248.
53. J. Stark u. R. Meyer, Beobachtungen über die Fluoreszenz von Benzolderivaten. Phys. Ztschr. **8**, 250.

54. K. Bergwitz, Lichtelektrische Ermüdung an Alkalimetallen. Phys. Ztschr. **8**, 373.
55. A. Bestelmeyer, Spezifische Ladung und Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. (4) **22**, 429.
56. W. Wien, Gesetze und Theorien der Strahlung. Sitzungsber. d. phys.-med. Ges. zu Würzburg.
57. W. Wilson, Lichtelektrische Entladung und durch Bestrahlung erzeugtes Leitvermögen. Diss. Leipzig; Ann. d. Phys. (4) **23**, 107.
58. W. Wien, Über die absolute von positiven Ionen ausgestrahlte Energie und die Entropie der Spektrallinien. Ann. d. Phys. (4) **23**, 415.
59. H. Dember, Lichtelektrisches Verhalten von Metallen beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand. Ann. d. Phys. (4) **23**, 957.
60. Erich Ladenburg, Über Anfangsgeschwindigkeit und Menge der photoelektrischen Elektronen in ihrem Zusammenhange mit der Wellenlänge des auslösenden Lichtes. Verh. d. D. phys. Ges. **9**, 504; Phys. Ztschr. **8**, 590.
61. A. Joffé, Eine Bemerkung zu der Arbeit von E. Ladenburg usw. Ann. d. Phys. (4) **24**, 939.
62. H. Rubens u. E. Ladenburg, Lichtelektrische Erscheinung an dünnen Goldblättchen. Verh. d. D. phys. Ges. **9**, 749.
63. J. G. Davidson, Wirkungen des ultravioletten Lichtes. Phys. Ztschr. **8**, 658.
64. W. Wien, Über eine Berechnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlen aus dem Planckschen Energieelement. Gött. Nachr. (23. Nov.) 598.
65. J. Stark, Elementarquantum der Energie, Modell der negativen und positiven Elektrizität. Phys. Ztschr. **8**, 881.
66. P. D. Innes, Geschwindigkeit sekundärer, von Röntgenstrahlen erzeugter Kathodenstrahlen bei verschiedenen Metallen und ihre Beziehung zum Atomzerfall. Proc. of the R. Soc. (A) **79**, 442.
67. Me. Marie Sedzewicz, Über die sogenannte lichtelektrische Ermüdung von Metallplatten. Krak. Anz., S. 497.
68. Harald Mohlin, Untersuchung über lichtelektrische Ströme. Akad. Afhandl. Upsala.
69. J. Stark, Beziehung des Dopplereffektes bei Kanalstrahlen zur Planckschen Strahlungstheorie. Phys. Ztschr. **8**, 913.

1908:

70. J. J. Thomson, Ionisation in Gasen durch ultraviolettes Licht und Konsequenzen über die Struktur des Lichtes. Cambr. Proc. **14** (Part. IV, Michaelmas Term. 1907), 417.
71. F. Palmer, Ionisation der Luft durch ultraviolettes Licht. Nature **77**, 582.
72. E. Bloch, Über die Ionisation der Luft durch ultraviolettes Licht. C. R. **146**, 892.
73. W. H. Bragg, Natur der γ- und Röntgenstrahlen. Le Radium **5**, 213.
74. J. Buisson, Über die Wirkung des ultravioletten Lichtes. (Bemerkung zur Untersuchung von Me. Beaudeuf.) J. de phys. **7**, 252.

75. Me. Beaudeuf, Über die Wirkung des ultravioletten Lichtes. (Antwort auf die vorhergehenden Bemerkungen von Buisson.) J. de phys. 7, 955.
76. H. Dember, Empfindlichkeitsänderung lichtelektrischer Zellen. Phys. Ztschr. 9, 188.
77. H. Dember, Lichtelektrische Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. (4) 26, 403.
78. K. Herrmann, Beiträge zum Hallwachseffekt. Diss. Berlin.
79. J. Stark u. W. Steubing, Fluoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit organischer Substanzen. Phys. Ztschr. 9, 481 u. 661.
80. V. L. Chrisler, Einfluß von absorbierten Wasserstoff- und anderen Gasen auf die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle. Phys. Rev. 27, 267.
81. J. Stark, Neue Beobachtungen an Kanalstrahlen in Beziehung zur Lichtquantenhypothese. Phys. Ztschr. 9, 767.
82. Erich Ladenburg u. Karl Markau, Über die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen. Verh. d. D. phys. Ges. 10, 562; Phys. Ztschr. 9, 821.
83. J. Stark u. W. Steubing, Weitere Bemerkungen über die thermische und chemische Absorption im Bandenspektrum. Phys. Ztschr. 9, 889.
84. J. Stark, Über die zerstäubende Wirkung des Lichtes und die optische Sensibilisation. Phys. Ztschr. 9, 894.
85. J. de Kowalski, Beiträge zur Kenntnis der Lumineszenz. Bull. de l'Ac. des sc. de Crac. (Oktober), 749 [Krak. Anz. 8].
86. J. Laub, Über die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten sekundären Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. (4) 26, 712.
87. A. Goldmann, Lichtelektrische Untersuchung an Farbstoffzellen. Diss. Leipzig; Ann. d. Phys. (4) 27, 449.
87a. W. H. Bragg u. J. P. V. Madsen, Natur der γ-Strahlen. Phil. Mag. (6) 15, 918 s. a. Proc. R. Soc. of S. A., 1908, 1.

1909:

88. Ernst Müller, Lichtelektrische Untersuchung an Alkalimetallen. Verh. d. D. phys. Ges. 11, 72.
89. J. A. Fleming, Lichtelektrische Eigenschaften von *K*-*Na*-Legierung. Phil. Mag. (6) 17, 286.
90. A. Einstein, Zum gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. Phys. Ztschr. 10, 185.
91. J. Stark, Wellenlänge und chemische Wirkung des Lichtes. Jahrb. d. Rad. u. El. 6, 12.
91a. R D. Kleeman, Über die Geschwindigkeit der sekundären Kathodenstrahlen, die durch die γ-Strahlen des Radiums erzeugt sind. Proc. R. Soc. (A) 82, 128.
92. H. Stanley Allen, Lichtelektrische Ermüdung von Zink. Proc. R. Soc. (A) 82, 161.
93. P. Lenard u. Sem. Saeland, Lichtelektrische und aktinoelektrische Wirkung bei den Erdalkaliphosphoren. Ann. d. Phys. (4) 28, 476.

94. W. Rudolph, Auslösung des negativen Glimmlichtes durch sichtbare und ultraviolette Strahlung. Ann. d. Phys. (4) **29**, 111.
95. J. Stark, Über Lichtemission im Bandenspektrum. Ann. d. Phys. (4) **29**, 316.
96. J. Stark, Über die Lösung der Bindung von Valenzelektronen durch Stoß. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 168.
97. J. Elster u. H. Geitel, Über den Einfluß des Polarisationszustandes des erregenden Lichtes auf die Elektronenemission an Alkalimetallflächen. Phys. Ztschr. **10**, 457.
98. Albert W. Hull, Die Anfangsgeschwindigkeiten der durch ultraviolettes Licht erzeugten Elektronen. Phys. Ztschr. **10**, 537.
99. Robert Pohl, Über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes fester Metalle vom Polarisationszustande des ultravioletten Lichtes. Phys. Ztschr. **10**, 542.
100. E. Hupka, Die träge Masse bewegter Elektronen. (Vorläufige Mitteilung.) Verh. d. D. phys. Ges. **11**, 249.
101. A. H. Pfund, Die elektrischen und optischen Eigenschaften des metallischen Seleus. Phys. Ztschr. **10**, 340.
102. Max Reinganum, Gesichtspunkte für ein Strahlungsgesetz I. Phys. Ztschr. **10**, 351.
103. P. Hodge, Untersuchung lichtelektrischer Zellen mit fluoreszierenden Elektrolyten I. Phys. Rev. **28**, 25.
104. G. J. Taylor, Interferenzfransen mit schwachem Licht. Cambr. Proc. **15**, 114.
105. Jacob Kunz, Über den lichtelektrischen Effekt an *K-Na*-Legierung. Phys. Rev. **29**, 174.
106. Robert Pohl, Über den lichtelektrischen Effekt an Platin und Kupfer im polarisierten ultravioletten Licht. Verh. d. D. phys. Ges. **11**, 339.
107. H. Dember, Erzeugung positiver Strahlen durch ultraviolettes Licht. Ann. d. Phys. (4) **30**, 137.

II. Zusammenfassende Arbeiten.

Eg. von Schweidler, Die lichtelektrischen Erscheinungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **1**, 358, 1904.

R. Waterstradt, Über ultraviolette Strahlung. Diss. Rostock 1904.

H. Kochan, Die lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen in Elektrolyten. Jahrb. d. Rad. u. El. **2**, 186, 1905.

A. Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl., IV, S. 484, 1905.

M. Trautscholdt, Entdeckungsgeschichte der lichtelektrischen Erscheinungen. Jahresber. d. Städt. Gymn. zu St. Nikolai, Leipzig 1906 (Dürrsche Buchh.).

J. J. Thomson, Conduction of electricity through gases. 2. ed., S. 250 bis 290, 1906.

(Abgeschlossen am 31. August 1909.)

C. I. Der lichtelektrische Effekt.

a) Erscheinungen an Metallen im Vakuum.

Seit den grundlegenden Arbeiten von J. J. Thomson [S. B. 109, 110] und P. Lenard [S. B. 111, 112, 134; s. a. Merritt u. O. M. Stewart, S. B. 114] sehen wir in dem lichtelektrischen Effekt im Vakuum eine reine Emission der bestrahlten Substanz von nicht materiellen, negativ geladenen Teilchen, die in allen charakteristischen Eigenschaften mit den Kathodenstrahlen übereinstimmen — d. h. von Elektronen („negativen Quanten"). Im allgemeinen dienen zu ihrer Untersuchung folgende zwei Methoden: entweder wird die zu bestrahlende Platte bei geerdeter Umgebung mit einem Elektrometer verbunden und das (positive) Potential — im folgenden „Aufladepotential" genannt — gemessen, auf das sich die Platte bei Bestrahlung auflädt [1]), oder es wird elektrometrisch bez. galvanometrisch der Strom gemessen, der von der Platte zur Erde fließt, nachdem zwischen der bestrahlten Platte (A) und einer gegenüberstehenden Platte (B) eine Potentialdifferenz angelegt ist. Die erste Methode mißt die Maximalgeschwindigkeit v_m der die Platte verlassenden Elektronen; denn das Potential der Platte steigt so lange, bis der erreichte Wert V gerade imstande ist, die schnellsten Elektronen zurückzuhalten. Bezeichnet e die (elektrostatisch) gemessene Ladung, m die Masse der Elektronen, so besteht die Beziehung

$$V e = \frac{1}{2} m v_m^2,$$

die dazu berechtigt, die Geschwindigkeit bewegter Elektronen statt in cm/sec in „Volt" zu messen, indem man statt von Geschwindigkeiten von lebendigen Kräften bez. Energiedifferenzen spricht [2]) [Lenard, S. B. 134]. Die zweite Methode (vgl. S. B. S. 378) mißt die Anzahl der die Platte verlassenden bez. bei „negativem Effekt" die Zahl der sie treffenden Elektronen, und durch Variation der Potentialdifferenz zwischen den einander gegenüberstehenden Platten kann man feststellen, wieviel

1) Nur im „gasfreien" Raum wird ein bestimmtes Potential erreicht, im „gaserfüllten" Raum dagegen eine bestimmte Flächendichte (vgl. S. B. S. 375, 378).

2) Soll V in Volt gemessen werden, so lautet obige Gleichung

$$V e = \frac{300}{2} m v_m^2.$$

Da nach den neuesten Messungen $e/m = 5{,}3 \cdot 10^{17}$ el. stat. C. G. S., besitzen „1 Volt Strahlen" die Geschwindigkeit $5{,}95 \cdot 10^7$ cm/sec, „30000 Volt Strahlen" die Geschwindigkeit $1{,}03 \cdot 10^{10}$ cm/sec.

Elektronen bestimmter Geschwindigkeit fortfliegen, d. h. man kann so die „Geschwindigkeitsverteilung" der fortgeschleuderten Elektronen messen [1]) (s. a. S. 441 ff.). Geht man hierbei von „verzögernden" Potentialen (d. h. positiven Ladungen der bestrahlten Platte) über das Potential O zu „beschleunigenden" Potentialen über, so findet man nach Lenard (S. B. 134), daß die Zahl der fortfliegenden Elektronen zunimmt bis zu einem bestimmten Potential [2]), daß aber bei weiterer Erhöhung des Potentials die Stromstärke konstant bleibt, d. h. daß eine Art Sättigungsstrom stattfindet. Dieser Sättigungsstrom ist offenbar ein Maß für die Gesamtzahl der gebildeten negativen Elektrizitätsträger. Untersucht man ihn als Funktion des Gasdrucks, so ergibt sich [vgl. S. B. S. 373; Righi S. B. 43; Elster und Geitel S. B. 57; Lenard S. B. 134; Mohlin 68] ein Maximum bei einem Druck, dem sogenannten „kritischen", der außer von den Dimensionen des Gefäßes und der Natur des Gases, auch von der angewandten Potentialdifferenz abhängt. Evakuiert man nun das Gefäß, so nimmt der Effekt ab, erreicht aber bei einem bestimmten Druck einen Minimalwert, der sich bei weiterer Verringerung des Druckes nicht mehr ändert. Man erklärt dies durch die Annahme, daß nun die freie Weglänge der Elektronen (vgl. S. 452) größer ist als der Abstand der Elektroden, so daß keine Bildung von materiellen Elektrizitätsträgern mehr stattfindet (vgl. S. 453 ff.), also die Leitung nur von den Elektronen selbst besorgt wird [Lenard S. B. 134; Holman 29; E. Ladenburg 43]. Versuche unterhalb dieses Druckes sollen als „im Vakuum" angestellt bezeichnet werden. Sie führten zur Auffindung der beiden grundlegenden Tatsachen, daß 1. die Geschwindigkeit der Elektronen unabhängig von der Intensität des wirkenden Lichtes und daß 2. die Anzahl der fortgehenden Elektronen der Intensität des wirkenden Lichtes proportional ist. Die erstere Beziehung wurde von Lenard (l. c.) entdeckt und ist in neuerer Zeit verschiedentlich bestätigt worden [Millikan u. Winchester 42; E. Ladenburg 60; Mohlin 68, Elster u. Geitel 97]: übereinstimmend wird angegeben, daß zwar die Zeit, die eine bestrahlte

1) Dasjenige „verzögernde" positive Potential V_m, das man an die bestrahlte Platte anlegen muß, um zu bewirken, daß alle Elektronen wieder zu ihr zurückkehren, ist übrigens identisch mit dem oben definierten Aufladepotential und mißt deshalb ebenso die Geschwindigkeit (bez. ihren Maximalwert) der emittierten Elektronen [vergl. Elster u. Geitel 97, Hull 98].

2) Das übrigens auch von dem Abstand der einander gegenüberstehenden Platten abhängt, so daß die Feldstärke maßgebend ist.

Platte braucht, bis sie sich auf den endgültigen Wert des „Auflade-potentials“ auflädt, mit abnehmender Lichtintensität zunimmt, daß aber der Endwert des Potentials unabhängig von der Intensität ist, und daß sich ferner auch die „Geschwindigkeitsverteilung“ (s. o. u. vgl. S. 441) mit der Intensität nicht ändert. Auch die Lage der Polarisationsebene des wirkenden Lichtes zur Einfallsebene ist bei Bestrahlung reiner *KNa*-Legierung im Vakuum [Elster u. Geitel 97] oder von festen Metallen [R. Pohl 106] ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der emittierten Elektronen (vgl. a. J. Kunz [105]). Andererseits ist die Zahl der ausgelösten Elektronen proportional der wirkenden Lichtintensität [1]) [Elster u. Geitel, S. B. 64; Lenard, S. B. 111, 134, 153; Ladenburg, S. B. 150; Herrmann 78], auch konnte Lenard (S. B. 134) keinerlei Andeutung des Bestehens eines Schwellenwertes der Lichtintensität konstatieren, bei welchem die Wirkung rasch zu Null herabsänke; sogar die geringen von Rußflächen reflektierten Lichtmengen wirkten noch proportional ihrer Intensität, die etwa $3 \cdot 10^6$mal kleiner war als die bei seinen Versuchen benutzte Maximalintensität.

Die lichtelektrische Wirkung geht dabei auf Kosten der absorbierten Lichtenergie vor sich, die ihrerseits stets der auffallenden Intensität proportional ist: erstens nämlich ist starke Absorption des wirkenden Lichtes eine notwendige (wenn auch nicht hinreichende) Bedingung für die lichtelektrische Empfindlichkeit einer Substanz [S. B. S. 393; Wiedemann u. Ebert, S. B. 7; Stoletow, S. B. 12; Hallwachs, S. B. 19]. Zweitens aber zeigen Versuche mit linear polarisiertem Licht, daß die Zahl der erzeugten Elektronen, gemessen durch den Sättigungsstrom, dieselbe Abhängigkeit vom Einfallswinkel des wirkenden Lichtes zeigt wie die absorbierte Lichtmenge — wenigstens an festen Metallen mit besonders gut spiegelnder Oberfläche (hergestellt nach dem Verfahren von G. Leithäuser, Ztschr. f. Instrkde. **28**, 113, 1908) bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht im höchsten Vakuum [R. Pohl 99, 106]; bei flüssigen Alkalimetallen und bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht [Elster und Geitel, S. B. 67, 70, 71, 88; vgl. S. B. S. 394 ff.] gilt diese Beziehung streng nur bei parallel zur Einfallsebene polarisiertem Licht, bei senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht dagegen nur für die senkrecht zur Oberfläche berechnete

1) Daß Griffith [51] bei einer Änderung der Intensität des wirkenden Lichtes im Verhältnis 1 : 126 eine gewisse Abweichung der Proportionalität von Lichtintensität und lichtelektrischem Effekt gefunden hat, liegt vielleicht daran, daß seine Beobachtungen nicht im Vakuum, sondern bei mehreren Millimetern Druck angestellt wurden.

Komponente des absorbierten Lichtes bez. des lichtelektrischen Stromes [1]). Ferner erzeugt senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht an *K-Na*-Legierung bis zu 50 mal mehr Elektronen als parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht, berechnet auf gleiche absorbierte Lichtmenge, und zwar sowohl beim „kritischen" Druck von 0,3 mm *Hg* wie auch im höchsten durch glühendes Kalzium erzeugtem (vgl. S. 452) Vakuum [2]) [Elster und Geitel 97]. Bei festen, gut spiegelnden Metallen wirken beide Polarisationsrichtungen, berechnet auf gleiche absorbierte Lichtmenge, gleich stark [R. Pohl 106], so daß hier allgemein und streng lichtelektrischer Effekt und absorbierte Lichtmenge einander proportional sind. Wenn weder Lenard [S. B. 134] noch Ladenburg [S. B. 150] einen Einfluß des Polarisationszustandes des wirkenden Lichtes bei gleicher einfallender Lichtintensität auf den lichtelektrischen Effekt im Vakuum an Metallen gefunden haben, so liegt dies wohl daran, daß die Metalloberflächen im Vergleich zu der Wellenlänge des kurzwelligen Lichtes zu rauh waren, als daß das Licht entsprechend dem verschiedenen Polarisationszustande auch verschieden stark absorbiert worden wäre.

Außer den zwei besprochenen Tatsachen ist die Art des Temperatureinflusses grundlegend für die Auffassung von der Natur des lichtelektrischen Vorgangs. Die experimentellen Ergebnisse bis zum Jahre 1904 sind sehr widersprechend (S. B. S. 374, 376), die neueren „im Vakuum" ausgeführten Versuche ergeben dagegen übereinstimmend das Resultat, daß sowohl Menge wie Geschwindigkeit der (von einer bestrahlten Platte ausgehenden) Elektronen von der Temperatur unabhängig sind: weder ändert eine Abkühlung der Platte und ihrer Umgebung bis zur Temperatur der flüssigen Luft die Menge oder Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen [Lienhop 39], noch eine Erhitzung, bei Ausschluß okkludierter Gase (vgl. S. 454, 455) — gleichzeitig von Millikan und Winchester [42] bis 125° untersucht an *Al*, *Cu*, *Au*, *Ni*, Messing, *Ag*, *Fe*, *Mg*, *Sb*, *Zn*, *Pb* und von E. Ladenburg [43] bis 800° an *Pt*, *Ir*, und *Au* (s. a. Mansergh Varley u. Unwin [44]).

Bei der Einwirkung von sichtbarem Licht auf Alkalimetalle findet

1) Nicht im höchsten Vakuum, sondern nur beim „kritischen Druck" (s. o. S. 435) untersucht.

2) Elster und Geitel suchen dies durch die Annahme zu erklären, daß senkrecht zur Einfallsebene polarisiertes Licht tiefer in das bestrahlte Metall eindringt, eine Annahme, die übrigens von G. Quincke wenigstens für *Pt*, *Ag* und *Au* (Ber. d. Berl. Ak. 1863, 122, Pogg. Ann. **129**, 177, 1866) experimentell bewiesen worden ist.

ebenfalls kein Einfluß der Temperatur statt (von Dember [59] an *Na* zwischen 26° und 110°, an *K* zwischen 34° und 70° und *K*-*Na*-Legierung zwischen 20° und 80° untersucht, vgl. a. J. Kunz [105]); sogar die Änderung des Aggregatzustandes ändert also die Größe des Effektes nicht (*Na* wird ja bei 96° flüssig) — allerdings nur im äußersten Vakuum, während die widersprechenden Versuche von Elster und Geitel (S. B. 64) bei 0,3 mm Druck, dem „kritischen" Druck, angestellt worden sind[1]). Auch die Widerstandsänderung des Selens bei Bestrahlung mit Bogenlicht ist nach Untersuchungen von Pochettino [5] unabhängig von einer Abkühlung von Zimmertemperatur auf —185° C[2]).

Die wichtigen theoretischen Konsequenzen dieser dritten grundlegenden Tatsache, der Unabhängigkeit des lichtelektrischen Effektes von der Temperatur, werden wir erst später besprechen (vgl. S. 476, 477 ff.). Quantitative Schlüsse werden aber erst möglich sein auf Grund der Untersuchungen über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes von der Wellenlänge des wirkenden Lichtes, und zwar handelt es sich hierbei in erster Linie darum, wie die Geschwindigkeit der Elektronen quantitativ von der Wellenlänge abhängt. Über diese außerordentlich wichtige Frage existieren bisher nur die Arbeiten von Erich Ladenburg [60], Erich Ladenburg und Karl Markau [82] und von Albert W. Hull [98]. Ladenburg untersuchte zunächst die Abhängigkeit der maximalen Geschwindigkeit v_m der Elektronen von der Wellenlänge, indem er das „Aufladepotential" (s. o. S. 434) verschiedener Metallplatten unter der Wirkung des spektral zerlegten Lichtes einer sehr konstant brennenden Quarzquecksilberhochdrucklampe[3]) zwischen 260 und 201 $\mu\mu$ bestimmte. Die folgende Tabelle (I) enthält die von Ladenburg bei den beobachteten Wellenlängen λ bez. Schwingungszahlen N gemessenen Potentiale P[4]) in Volt für *Pt*, *Cu* und *Zn*.

Wie man aus der Tabelle ersieht, sind die Quotienten $N/\sqrt{P}$ innerhalb der Beobachtungsfehler ($\pm$1—2 Proz.) für jedes Metall konstant, weshalb Ladenburg auf eine Proportionalität von N und v_m

1) Und nicht, wie z. B. J. J. Thomson (Cond. of electr. through gases, S. 285) meint, im höchsten Vakuum.

2) Vgl. hierzu Carpini [13].

3) Über Messung der Intensitätsverteilung dieser Lampe im Ultraviolett vgl. A. Pflüger [9] und E. Ladenburg [10].

4) Vgl. mit den Werten für 210 $\mu\mu$ die Werte der von R. Pohl [106] bei Bestrahlungen mit polarisiertem Licht erhaltenen Maximalgeschwindigkeit von 1,7 Volt an Platin und 1,4 Volt an Kupfer.

Tabelle I.

λ	$N \cdot 10^{-15}$	P Pt	P Cu	P Zn	$10^{-15} \cdot N/\sqrt{P}$ Pt	$10^{-15} \cdot N/\sqrt{P}$ Cu	$10^{-15} \cdot N/\sqrt{P}$ Zn
260 $\mu\mu$	1,15	1,075	1,01	0,685	1,108	1,143	1,390
242	1,24	1,28	1,16	0,79	1,095	1,152	1,393
229	1,31	1,49	1,33	0,95	1,072	1,134	1,343
218	1,375	1,60	1,46	1,00	1,087	1,137	1,375
210	1,43	1,76	1,55	1,07	1,077	1,148	1,382
201	1,49	1,86	1,69	1,12	1,092	1,147	1,409
					1,088	1,145	1,382
					± 18	± 11	$+33$

schloß. A. Joffé [61] wies aber darauf hin, daß man vielleicht mit größerer Wahrscheinlichkeit aus den Versuchen auf eine lineare Abhängigkeit des Potentials selbst von der Schwingungszahl, also des Quadrates

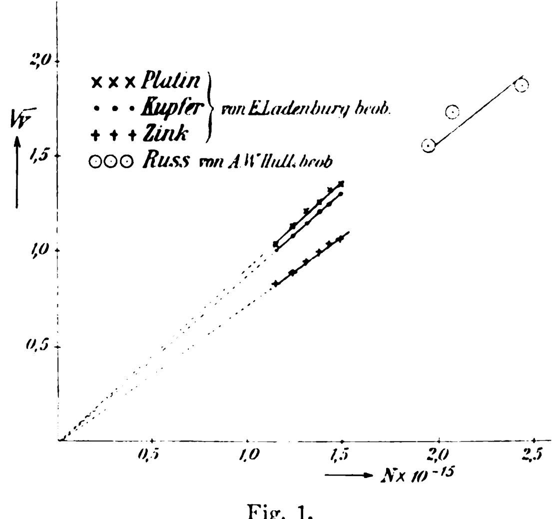


Fig. 1.

der Maximalgeschwindigkeit schließen kann, d. h. eine Beziehung der Form

$$N = a v_m^2 + b$$

(statt $N = a v$, wie oben angenommen), und Ladenburg hat sich später [82] dieser Ansicht angeschlossen. Man erkennt die beinahe gleich große Berechtigung beider Beziehungen am besten, wenn man die Werte von N und sowohl die von $\sqrt{P}$, als die von P in ein Koordinatensystem einträgt. Dies ist in den Figuren 1 und 2

geschehen, und zwar bedeuten die Abszissen die Schwingungszahlen, die Ordinaten die Werte der Wurzeln aus dem Potentiale (× für *Pt*, · für *Cu*, + für *Zn*) bez. die Werte der Potentiale selbst (Fig. 2).

In beiden Fällen liegen die beobachteten Werte sehr angenähert auf geraden Linien; während aber im Falle der Fig. 1 die Geraden direkt durch den Nullpunkt gehen, schneiden die Geraden, die durch

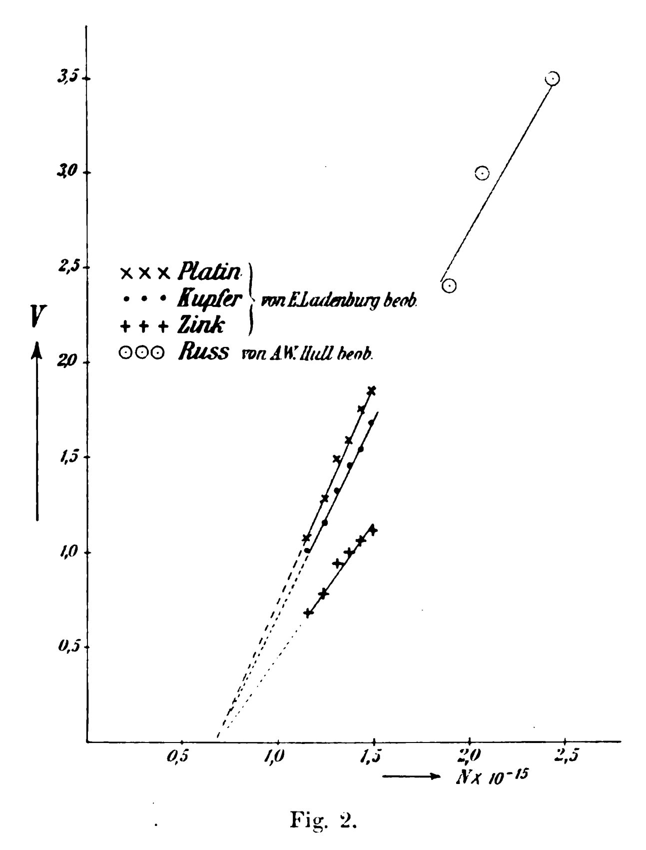


Fig. 2.

die Werte der Potentiale gezogen sind (Fig. 2) — extrapoliert —, die Abszissenachse nicht im Nullpunkt[1]). Wir kommen hierauf noch bei der theoretischen Betrachtung am Schluß (S. 481) zurück.

Jedenfalls zeigen die Versuche eine **Abnahme der Maximalgeschwindigkeit mit abnehmender Schwingungszahl** des wir-

1) Aus diesem Grunde hat wohl **Ladenburg** zuerst seine Resultate durch die lineare Formel $N = a\,v$ dargestellt.

kenden Lichtes, und — wenigstens für die drei untersuchten Metalle, und die später [Ladenburg u. Markau 82] untersuchte Kohle (Ruß) — eine um so kleinere Maximalgeschwindigkeit, je elektropositiver die bestrahlte Substanz ist [1]). Dieses Resultat haben Ladenburg und Markau [82] im folgenden Jahre bestätigt, als sie nach der oben angegebenen Lenardschen Methode die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen untersuchten und dabei nur einen engen Spektralbezirk wirken ließen: je kleiner die wirkende Lichtwellenlänge war, bei um so größeren Potentialen traten die von Lenard (l. c.) gefundenen charakteristischen Teile des Geschwindigkeitsverlaufs auf, d. h. um so größer waren die entsprechenden Geschwindigkeiten der Elektronen. Die von Lenard beobachteten Kurven zeigen folgenden typischen Verlauf, wie er in der nach den Lenardschen Messungen (Ann. d. Phys. (4) **8**, 180, 1902; Tab. 16) gezeichneten Kurve [2]) (Fig. 3) dargestellt ist (s. a. S. B. S. 379 u. 384—387); hier sind als Abszissen die an die bestrahlte Platte A angelegten Potentiale (die gegenüberstehende Platte B als geerdet vorausgesetzt) eingetragen — und zwar sind positive, die Elektronen „verzögernde" Potentiale mit Lenard negativ bezeichnet — als Ordinaten die zugehörigen Elektrometerausschläge α, die der Zahl der ausgelösten Elektronen proportional sind. Negativen Ausschlägen entsprechen Elektronen, die an der gegenüberstehenden Platte B durch reflektiertes Licht erzeugt sind und infolge der großen verzögernden Potentiale auf die Platte A aufprallen. Die Zahl der Elektronen wächst also mit abnehmenden „verzögernden" Potentialen, erreicht aber erst bei „beschleunigenden" Potentialen ihren „Sättigungswert". Aus derartigen Kurven schloß Lenard, daß im allgemeinen die Elektronen mit allen möglichen Anfangsgeschwindigkeiten die Platte verlassen, zwischen „0 Volt" und dem Maximalwert, der dem „Aufladepotential" entspricht, und zwar weit mehr mit kleinerer, zwischen „0 und 0,5 Volt" liegender Geschwindigkeit, als mit größerer Ge-

1) Mit dem letzteren Schluß stimmt das von Elster und Geitel [97] an K-Na-Legierung bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (650—350 $\mu\mu$) erhaltene „Aufladepotential" von 0,8—0,9 Volt nicht überein, da der Wert für K-Na-Legierung als einer stark elektropositiven Legierung bei 350 $\mu\mu$ jedenfalls kleiner als etwa 0,5 Volt sein sollte, dem für Zink aus den Kurven der Fig. 1 oder 2 extrapolierten Wert. Übrigens betonen Elster und Geitel ausdrücklich die Unsicherheit der absoluten Größe dieses Potentials.

2) In derselben sind die von L. in der Kolonne 1 und 2 der betreffenden Tabelle angegebenen Werte der angelegten Potentialdifferenz und der beobachteten Stromstärke ohne Korrektion benutzt — also nicht wie in der L.schen Kurve.

schwindigkeit. Ferner schloß Lenard aus den Versuchen auf eine in der Oberfläche der Platte wirkende, die Elektronen zurückhaltende Kraft, die erst überwunden werden muß, ehe die Elektronen die Platte verlassen können; daher tritt die „Sättigung" erst bei „beschleunigenden" Potentialen ein und daher erklärt sich auch der eigentümliche Knick der Kurve bei 0 Volt[1]). Infolge dieser Oberflächenkraft unterscheidet Lenard zwischen äußeren (tatsächlich beobachteten) Geschwindigkeiten, für die die obige Verteilung gelten soll, und den inneren, die durch die Wirkung des ultravioletten Lichtes ent-

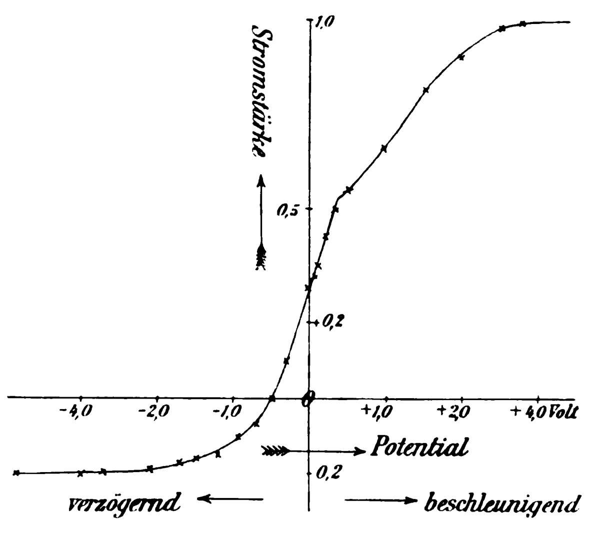


Fig. 3.

stehen (vergl. S. B. S. 384 bis 386). Bezüglich der Normalkomponenten der letzteren kommt er zu dem Resultat (Ann. d. Phys. (4) **8**, 183, 1902), daß „weitaus die meisten, durch das Licht im Innern des Körpers ausgelösten Quanten daselbst eine bestimmte, verhältnismäßig große Geschwindigkeit haben, welche als die wahrscheinlichste innere Geschwindigkeit eines Quants zu bezeichnen wäre und daß sowohl geringere als größere Geschwindigkeiten als diese zwar vorkommen, jedoch beide nur in geringem, mit zunehmender Abweichung von

1) In der Fig. 3 liegt der Knick nicht genau bei 0, sondern etwa bei +0,3 Volt, was Lenard durch eine entsprechende Voltasche Spannungsdifferenz zwischen den Platten A und B erklärt.

der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit rasch gegen Null herabsinkendem Maße".

Die von Ladenburg und Markau (l. c.) erhaltenen Resultate sind in der folgenden Fig. 4 enthalten, bei der die Bezeichnung dieselbe wie bisher ist. Bei unzerlegtem Lichte ergab sich Kurve I, entsprechend der Lenardschen Kurve; bei spektral zerlegtem Licht ergaben sich die Kurven II (um 260 $\mu\mu$), III (um 232 $\mu\mu$) und IV (um 212 $\mu\mu$), d. h. kürzeren Wellenlängen entsprechen schnellere Elektronen. Die Kurven scheinen also auch die Lenardsche Ansicht

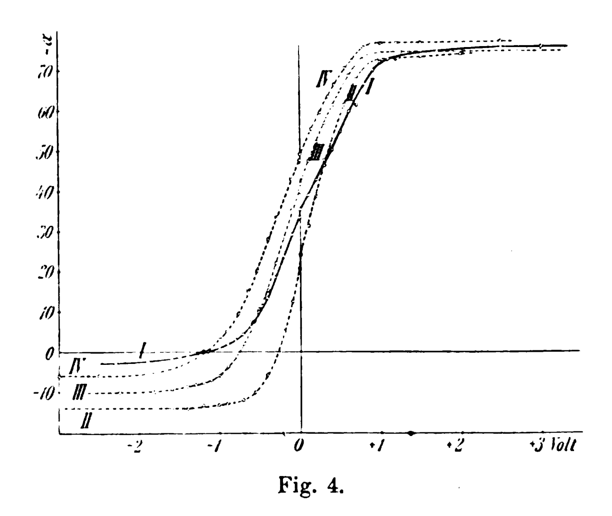


Fig. 4.

zu bestätigen, daß stets alle möglichen (äußeren) Geschwindigkeiten vorkommen.

Wie jedoch Ladenburg und Markau des weiteren zeigen konnten, ist der Verlauf der auf diese Weise gewonnenen Kurven durch die Reflexion der Elektronen an der gegenüberstehenden Platte (B) sehr stark beeinflußt, und er wird ein ganz anderer, wenn man die Reflexion verhindert. Derartige langsame Elektronen werden nämlich, wie O. v. Baeyer[1]) gezeigt hat, sehr stark reflektiert bzw. erzeugen starke Sekundärstrahlung an jeder Metallplatte, auf die sie treffen, beides findet aber nicht mehr statt, wenn man die betreffende Platte schwärzt (z. B. mit Ruß) und sie mit einem Drahtnetz umgibt, das event. noch gegen die Platte ein hohes negatives Potential besitzt (vgl. O. v. Baeyer[1]). Indem Ladenburg und Markau diese Methoden

1) O. v. Baeyer, Verh. d. D. phys. Ges. **10**, 96 u. 953, 1908.

zur Verhinderung der Reflexion anwandten, erhielten sie z. B. die Kurve I (Fig. 5) statt der Kurve II. Sie zeigt die wesentliche Änderung, daß **Sättigung** jetzt bereits bei „**verzögernden**" **Potentialen** eintritt (etwa bei 0,8 Volt), so daß man schließen muß, daß in dem betreffenden Falle Geschwindigkeiten unter „0,8 Volt" überhaupt nicht vorkommen, vielmehr nur Geschwindigkeiten zwischen „0,8 und 2,3 Volt". Diese Resultate waren mit unzerlegtem Licht erhalten. Versuche mit spektral zerlegtem Licht sind nur bei zwei relativ großen Wellenlängenbereichen ausgeführt und infolge des Todes von **Erich Ladenburg** bisher nicht fortgesetzt worden. Doch zeigen die vorliegenden Messungen (l. c.) wieder, daß kürzeren Wellenlängen größere Elektronengeschwindigkeiten entsprechen und daß die Bereiche der Geschwindigkeiten um so kleiner sind, je enger der wirkende Spektralbezirk gewählt wird. Deshalb schließen **Ladenburg** und **Markau**, daß jeder

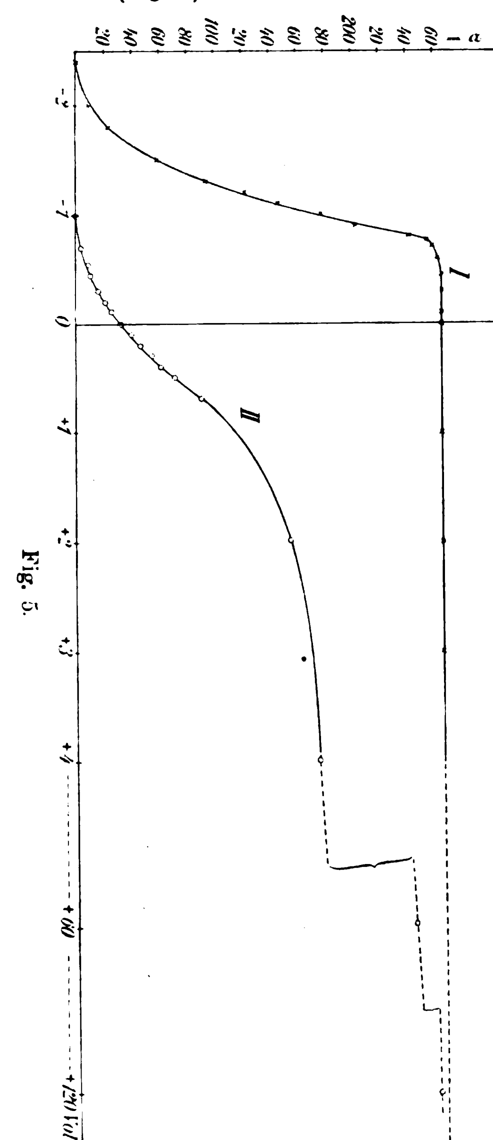


Fig. 5.

wirkenden Wellenlänge eine einzige („äußere") Geschwindigkeit bez. ein kleiner Geschwindigkeitsbereich entspricht, der

sich etwa nach dem Maxwellschen Verteilungsgesetz um eine Hauptgeschwindigkeit verteilt. Die Wirkung einer Oberflächenkraft ist in den Resultaten von Ladenburg und Markau nicht zu erkennen.

Die Versuche von Albert W. Hull [98] schließlich sind mit äußerst kurzwelligen, den sogenannten Schumannstrahlen (171—123 $\mu\mu$), an berußten Metallflächen angestellt und die Maximalgeschwindigkeit der Elektronen aus den Kurven der „Geschwindigkeitsverteilung" entnommen (s. o. S. 435, 441 u. Fig. 3 u. 4). Hull konnte jedoch nicht genügend genaue Werte derjenigen „verzögernden" Potentiale V_m erhalten, die man an die bestrahlte Platte anlegen muß, um gerade noch zu bewirken, daß alle Elektronen zu ihr zurückkehren, Potentiale, die ja direkt die Maximalgeschwindigkeit der emittierten Elektronen messen (vgl. Anm. 2, S. 435; es sind diejenigen Potentiale, bei denen der Strom, absolut genommen, zu wachsen anfängt). Er nimmt deshalb an, daß diesen Werten die Potentiale $V(O)$ proportional sind, an denen der Elektrometerausschlag Null ist — an denen die Kurven die Abszissenachsen schneiden —, die bis auf 0,01 Volt genau bestimmbar sind. Mit Benutzung dieser Potentiale findet er, daß die maximalen Anfangsgeschwindigkeiten ($\sqrt{V}$) den Schwingungszahlen N des wirkenden Lichtes proportional sind. Dieser Schluß ist aber nach Ansicht des Referenten nicht berechtigt[1]). Vielmehr sind aus seinen Versuchsresultaten nur jene oben definierten, allerdings nicht sehr genauen Potentiale V_m zur Prüfung der Beziehung zwischen V und N zu benutzen. Die von Hull angegebenen Werte sind in der folgenden kleinen Tabelle II zusammengestellt und in die Fig. 1 und 2, durch Kreise ⊙) gekennzeichnet, eingetragen. So sieht man, daß aus diesen Versuchen

Tabelle II.

λ	$N \cdot 10^{-15}$	V	$\sqrt{V}$
123 $\mu\mu$	2,44	3,5	1,87
145 „	2,07	3,0	1,73
171 „	1,75	2,45	1,55

1) Die Proportionalität zwischen den Potentialen V_m und $V(0)$ soll nach Hull bestehen, falls in den betreffenden Fällen der gleiche Bruchteil des auffallenden Lichtes reflektiert wird; dies ist bei Hulls Versuchen nicht der Fall, wie man aus der verschiedenen Größe des „negativen" Stromes erkennt (vgl. Hull, l. c., Fig. 4), der ja die reflektierte Lichtmenge mißt. Und daß jene Proportionalität im allgemeinen nicht erfüllt ist, ersieht man z. B. aus Beobachtungen von Lenard (Ann. 8, 162, Tabelle 8 und 9) und von Ladenburg und Markau [82].

kein entscheidender Schluß zugunsten der linearen oder der quadratischen Beziehung zwischen Anfangsgeschwindigkeit v_m und Schwingungszahl N gezogen werden kann.

Von weiterer theoretischer Bedeutung ist die Abhängigkeit der Menge der ausgelösten Elektronen, d. h. der lichtelektrischen Empfindlichkeit einer Substanz, von der Wellenlänge des wirkenden Lichtes. Für einen strengen Vergleich der lichtelektrischen Wirksamkeit von Licht verschiedener Wellenlänge ist es offenbar notwendig, die Zahl der durch die Strahlung einer bestimmten Lichtquelle bestimmter Wellenlänge im Vakuum erzeugten Elektronen zu dividieren durch den zum lichtelektrischen Effekt verwandten Bruchteil der betreffenden, auf die Substanz auffallenden Strahlung, d. h. es muß, abgesehen von der Elektronenmenge, noch 1. die spektrale Intensitätsverteilung der Lichtquelle bekannt sein, 2. die bei verschiedenen Wellenlängen von der bestrahlten Oberfläche absorbierte Lichtmenge (s. S. 436; über die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens der Metalle im Ultraviolett von der Wellenlänge vgl. E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. [4] **8**, S. 432—454, 1902 und die Bestimmung der optischen Konstanten einiger Metalle im Ultraviolett durch R. S. Minor (Ann. d. Phys. [4] **10**, 581, 1903)) und 3. die Menge dieser absorbierten Strahlung, die lediglich zum lichtelektrischen Effekt verwandt wird[1]). Bezeichnet $\mathfrak{L}$ diese letztere Strahlungsintensität, bezogen auf die Flächeneinheit, $\mathfrak{N}$ die Zahl der von der Flächeneinheit pro Zeiteinheit im Vakuum emittierten Elektronen und e ihre Ladung[2]), so wäre die lichtelektrische Empfindlichkeit $\mathfrak{E}_{A,\lambda}$ einer Substanz A für Strahlen der Wellenlänge λ zu definieren durch die Gleichung

$$\mathfrak{E}_{A,\lambda} = \frac{\mathfrak{N} e}{\mathfrak{L}},$$

und es wäre nun zu untersuchen, wie bei einer bestimmten Substanz $\mathfrak{E}$ von der Wellenlänge abhängt, wie ferner bei einer bestimmten Wellenlänge $\mathfrak{E}$ von der Oberflächenbeschaffenheit einer Substanz und wie schließlich $\mathfrak{E}$ von der Natur der bestrahlten Substanz ab-

1) Ein Teil der absorbierten Strahlungsenergie kann z. B. in Wärmeenergie verwandelt werden und nicht in lichtelektrische Energie, und ein Teil der im Körper erzeugten Elektronen wird aus der Oberfläche nicht austreten, also bei Beobachtung des lichtelektrischen Effektes nicht mitgemessen werden [E. Riecke, Phys. Ztschr. **10**, 508, 1909]; so erklärt sich der außerordentlich geringe „Nutzeffekt" des lichtelektrischen Effektes.

2) $\mathfrak{N} e$ stellt also die im Vakuum gemessene Dichte des Sättigungsstromes dar.

hängt. Eine exakte Beantwortung dieser Fragen ist heute noch keineswegs gegeben. Bisher untersucht ist nur bei einigen wenigen Metallen zwischen etwa 300 und 200 $\mu\mu$ die Größe (vgl. S. B. S. 391)

$$\mathfrak{E}'_{A,\lambda} = \frac{\mathfrak{N}e}{\mathfrak{L}'},$$

wobei $\mathfrak{L}'$ die Intensität der auf die Einheit der betreffenden Fläche

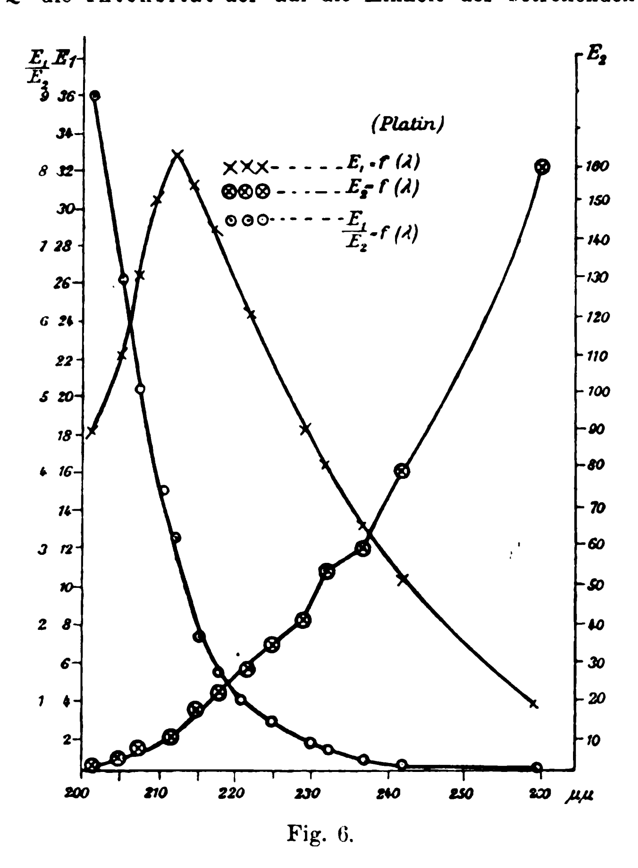


Fig. 6.

auffallenden Strahlung bedeutet, und dabei ergab sich als Hauptresultat, daß die Größe $\mathfrak{E}'$ mit abnehmender Wellenlänge stark zunimmt [E. Ladenburg 60, Mohlin 68, Braun 30].

Ladenburg [60] benutzte wieder das Licht der Quarzquecksilberlampe zwischen 260 und 201 $\mu\mu$. Obige seiner Arbeit entnommene Figur (Fig. 6) enthält als Funktion der Wellenlänge λ 1. den an einer Platinplatte gemessenen „Sättigungsstrom“ E_1 (×),

2. die Energie E_2 der Lichtquelle (⊗) und 3. den Quotienten $\frac{E_1}{E_2}$ dieser beiden Größen (⊙). Bei Abnahme der Wellenlänge von 260 auf 201 $\mu\mu$ steigen also die Werte $\frac{E_1}{E_2}$ (die proportional der oben definierten Größe $\mathfrak{E}'$ sind) von 1 auf 36. Die folgende Figur (7) enthält die von

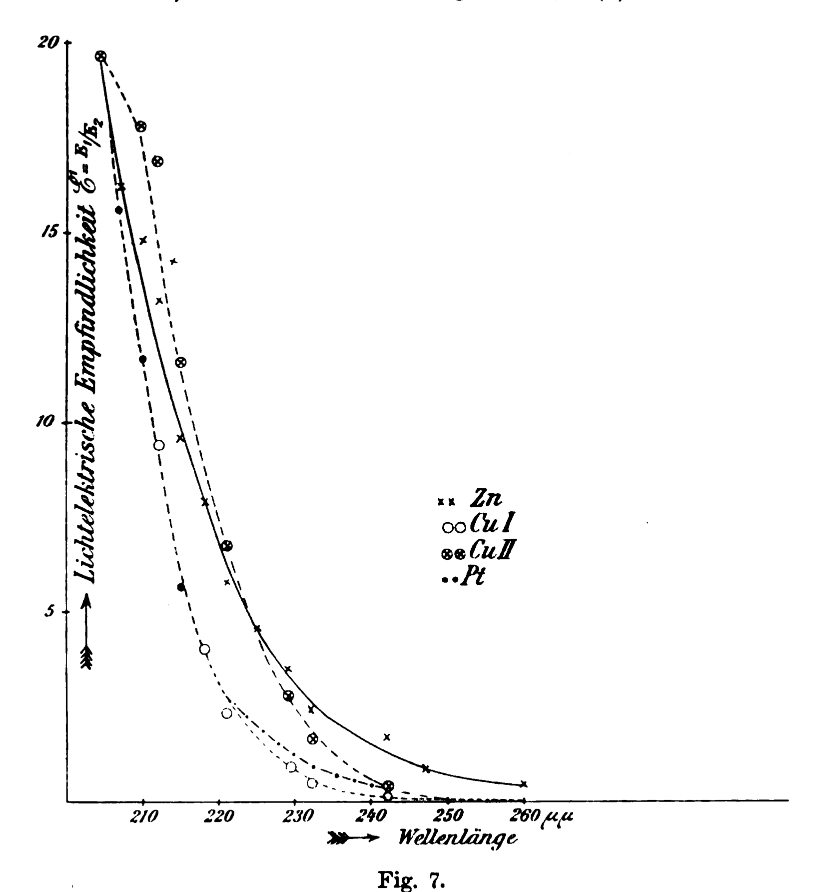


Fig. 7.

Ladenburg an Zink- (><), Kupfer- (zwei verschiedene Oberflächen, auf Hochglanz poliert durch Anwendung von Politurmitteln ⊗ und mit Schmirgelpapier geputzt ○) und Platinoberflächen (·) erhaltenen Werte $\frac{E_1}{E_2}$, wobei der Effekt bei 205 $\mu\mu$ an allen drei Metallen gleich

groß gesetzt ist, da die verwendeten Oberflächen nicht dieselben Dimensionen besaßen. Die Kurven sind einander sehr ähnlich und lassen keinen wesentlichen Unterschied betreffs der größten, noch wirksamen Wellenlänge für die verschiedenen Metalle erkennen (vgl. theor. Teil, S. 482). Die von Mohlin[1]) [68] mit Funken zwischen verschiedenen Metallelektroden als Lichtquelle erhaltenen Resultate (zwischen 214 und 260 $\mu\mu$) zeigen ebenso wie die von Ladenburg die starke Zunahme des auf gleiche auffallende Lichtmenge bezogenen lichtelek-

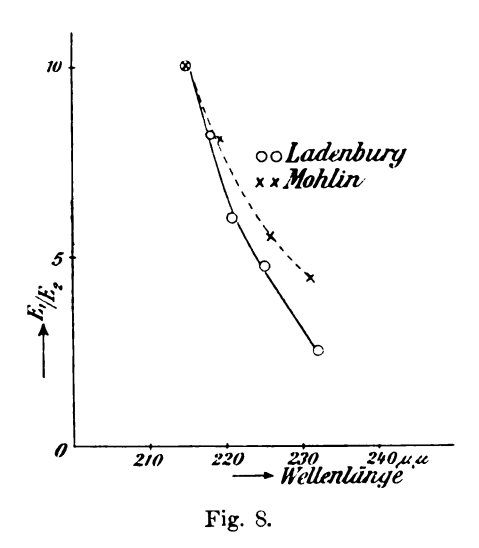


Fig. 8.

trischen Effekts mit abnehmender Wellenlänge. Mohlin stellt sie durch die Gleichung

$$f = e^{k\,(2144-\lambda)}$$

dar, in der f dem Quotienten $\frac{\text{Zahl der ausgelösten Elektronen}}{\text{Intensität des wirkenden Lichtes}}$ proportional ist, e die Basis des natürlichen Logarithmus bedeutet, k eine für jedes untersuchte Metall charakteristische Konstante und λ die Wellenlänge in Ångströmeinheiten gemessen[2]). Wieweit die Resultate von Ladenburg und Mohlin quantitativ übereinstimmen, zeigt z. B. die Fig. 8

1) Nahezu gleichzeitig mit Ladenburg und unabhängig von ihm.

2) Mohlin findet noch einen gut meßbaren Effekt bei $\lambda = 1854$ Å (Aluminiumfunken), obgleich Licht dieser Wellenlänge bereits stark von seinen Quarzobjektiven absorbiert wurde — dies zeigt wiederum die größere Wirksamkeit des Lichtes kleinerer Wellenlänge.

bei der als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die von Ladenburg (○) bzw. Mohlin (×) an Zink gemessenen Werte $\frac{E_1}{E_2}$ eingetragen sind, bei 215 $\mu\mu$ auf gleiche Größe reduziert. Daß die Zahl der emittierten Elektronen mit Abnahme der Wellenlänge sehr rasch zunimmt, ist auch aus den von Albert W. Hull [98] mit Schumannstrahlen ausgeführten Beobachtungen zu entnehmen, obwohl Hull keine quantitativen Messungen über die Abhängigkeit der Intensität seiner Lichtquelle von der Wellenlänge angegeben hat: bei Einschalten einer Luftschicht von 1 cm, die Licht unterhalb 174 $\mu\mu$ absorbiert, zwischen die lichtelektrische Zelle und die Lichtquelle (deren kürzeste Wellenlänge zu 123 $\mu\mu$ angegeben ist), beobachtet Hull eine Abnahme des lichtelektrischen Stromes auf den 25. Teil.

Die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes an Alkalimetallen (unter der Einwirkung sichtbaren Lichtes) von der Wellenlänge ist bisher nur in einer kleinen Arbeit von J. Braun [30] zwischen 400 und 600 $\mu\mu$ untersucht worden, aus der man ebenfalls auf eine Zunahme der Größe des Effektes mit abnehmender Wellenlänge schließen muß; doch findet Braun an Kalium ein Maximum — das aber wohl nur als sekundäres Maximum anzusehen ist [1]) — bei 440 $\mu\mu$, an Rubidium ein ebensolches bei 510 $\mu\mu$ und bei Kalzium ebenfalls ein Maximum bei 510 $\mu\mu$. Diese stark elektropositiven Metalle sind noch für relativ lange Wellen (rote Strahlen, die gerade nicht mehr sichtbar sind) lichtempfindlich [J. J. Thomson 14, E. Müller 88]. J. J. Thomson fand nämlich, daß positiv geladene Metallplatten, die reinen Alkaliflächen (*KNa*-Legierung oder Rubidiumoberflächen) gegenüberstehen, ihre Ladung auch im Dunkeln verlieren, d. h. ohne daß die Alkaliflächen bestrahlt werden (Thomsons „Dunkeleffekt"). Während Thomson selbst hierin eine Art von radioaktivem Vorgang vermutet, glaubt E. Müller [88], daß der Effekt, wenigstens zum Teil, durch ultrarote Strahlung bewirkt sei, jedenfalls gelingt ihm der Nachweis, daß rote Strahlen, die noch nicht aufs Auge wirken, aber von Glas und Wasser durchgelassen werden, an reinen *K*-*Na*-Oberflächen einen lichtelektrischen Effekt erzeugen. Daß auch bei dem „Dunkeleffekt" Elektronen eine wesentliche Rolle spielen [2]), erschloß Thomson daraus, daß die entladende Wirkung auf die gegenüberstehende positiv geladene Platte

1) Vgl. W. Hallwachs, Phys. Ztschr. **10**, 849, 1909.

2) Die besonders durch rotes Licht (700 $\mu\mu$) bewirkte Widerstandsänderung des Selens erklärt neuerdings Pfund [101] auch durch Elektronenemission.

durch ein schwaches transversales Magnetfeld zerstört wurde. Die Müllerschen Versuche (l. c.), beim lichtelektrischen Effekt an *K-Na*-Legierung die „Geschwindigkeitsverteilung“ der Elektronen zu messen, sind jedoch wohl als noch nicht abgeschlossen zu betrachten, da sein Schluß einer Maximalgeschwindigkeit von „13 Volt“ nicht zuverlässig erscheint.

Für die Vorstellung von dem Mechanismus des lichtelektrischen Effektes ist es ferner von Bedeutung, daß das wirkende Licht bis zu großer Tiefe in die Metalloberfläche eindringt (Licht von 220 $\mu\mu$ in Nickel bis etwa 1000 $\mu\mu$ [E. Ladenburg S. B. 150]) und daß die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen relativ große Metallschichten zu durchdringen vermögen. H. Rubens und E. Ladenburg [62] fanden nämlich, als sie den lichtelektrischen Effekt „vor und hinter“ einem dünnen (80—100 $\mu\mu$ dicken) Goldblättchen untersuchten, daß das Verhältnis des Effektes vor und hinter dem Blättchen 1 : 100 betrug, während nur $^1/_{1000}$ der betreffenden Lichtenergie durchgelassen wurde[1]), daß also die ausgelösten Elektronen imstande waren, den größten Teil der Dicke des Blättchens zu durchfliegen.

Die rein elektromagnetische Masse der lichtelektrisch im Vakuum erzeugten Elektrizitätsträger, also ihre Identität mit den Elektronen der gewöhnlichen Kathodenstrahlen, tritt auch in den neueren Versuchen von E. Hupka [100] zutage, der die Abhängigkeit der trägen Masse schnell bewegter lichtelektrischer „Elektronen“ von ihrer Geschwindigkeit untersucht hat: Bei Beschleunigung dieser Elektronen in Feldern von 50 bis 90000 Volt, deren Größe nach der Methode von C. Müller[2]) gemessen wurde, erhielt Hupka die theoretisch geforderte Zunahme der trägen Masse mit der Geschwindigkeit, ja seine Resultate stehen, ebenso wie die der Versuche von A. H. Bucherer[3]), in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Relativitätstheorie, während sie erhebliche

1) Hierin ist eine gewisse Diskrepanz mit den vorher besprochenen Versuchen von E. Ladenburg zu sehen, worauf Herr O. v. Baeyer so freundlich war mich aufmerksam zu machen: während hiernach Gold schon in 100 $\mu\mu$ Dicke Licht von etwa 220 $\mu\mu$ auf den 1000. Teil schwächt, soll nach den Versuchen von E. Ladenburg [S. B. 150] Nickel erst in 1000 $\mu\mu$ Dicke derartiges Licht bis auf $^1/_{200}$ absorbieren — die optischen Konstanten von Gold und Nickel unterscheiden sich, soweit bisher bekannt, in diesem Spektralgebiet nicht annähernd so erheblich, als daß sie diese Unterschiede erklären könnten.

2) C. Müller, Diss. Berlin 1908; Ann. d. Phys. [4] 28, 585, 1909.

3) A. H. Bucherer, Ann. d. Phys. [4] 28, 513, 1909.

Abweichungen von den Werten zeigen, die sich aus der Theorie des starren Elektrons ergeben.

Die besprochenen Versuche sind alle, wie des öfteren hervorgehoben, „im Vakuum" angestellt. Was hierunter zu verstehen ist, ist oben besprochen worden (S. 435). Da die „freie Weglänge" der Elektronen größer sein soll als der Abstand der Elektroden, zwischen denen der lichtelektrische Strom gemessen wird, so ist klar, daß mit Vergrößerung des Abstandes die notwendige Güte des Vakuums zunehmen muß. Ferner nimmt die freie Weglänge bewegter Elektronen mit ihrer Geschwindigkeit ab. Während sie (vgl. Lenard, S. B. 134, a. a. O.) bei großer Elektronengeschwindigkeit sehr viel größer ist (etwa 30000mal so groß) als die von Gasmolekülen in Räumen gleichen Gasdruckes, können Elektronen von „11 Volt Geschwindigkeit" z. B. nur noch geradlinige Wege von 1,5 cm in Luft von 0,04 mm Quecksilberdruck zurücklegen.

Der Einfluß der letzten Gasreste machte sich deshalb besonders bei den Versuchen geltend, bei denen zur Vermeidung der Reflexion der Elektronen Abstände zwischen den Elektroden bis 6 cm benutzt werden mußten [s. o. Ladenburg u. Markau 82]. Das notwendige Vakuum bei Elektronengeschwindigkeiten bis herab zu 0,8 Volt konnte hier nur durch stundenlanges Kühlen eines an das Versuchsrohr angeschmolzenen, mit Kokosnußkohle gefüllten Gefäßes durch flüssige Luft erreicht werden: erst dann zeigte sich schon bei verzögernden Potentialen Sättigung des Stromes (s. o.). Derartige Vakua sind also wegen des Quecksilberdampfdruckes mit Quecksilberpumpen nicht zu erzielen. Ein Fortschritt gegen die Versuchsbedingungen von Ladenburg und Markau würde dagegen wohl durch die Benutzung von flüssigem Wasserstoff an Stelle von flüssiger Luft zu machen sein. Zur Absorption der letzten Reste von Wasserstoff im Untersuchungsgefäß, wie sie sich besonders bei Versuchen mit *K*-*Na*-Legierung störend bemerklich machen, ist das Soddysche Verfahren der Erhitzung von Kalziummetall von großem Nutzen [Elster u. Geitel 97].

β) Erscheinungen an Metallen im gasverdünnten und gaserfüllten Raum.

Gänzlich veränderte Resultate sind bei lichtelektrischen Versuchen zu erwarten, wenn sie nicht im äußersten Vakuum angestellt werden. Einerseits werden dann die Elektronen nach Zurücklegung mehr oder weniger großer Strecken von ihrer Bahn abgelenkt bzw. absorbiert, andererseits treten neben den Elektronen auch materielle geladene

Teilchen, Ionen, auf, teils im Gas durch die ionisierende Wirkung des Lichtes selbst gebildet, teils durch Angliederung der absorbierten Elektronen an die Moleküle, teils schließlich (unter geeigneten Bedingungen) durch Elektronenstoß oder Ionenstoß erzeugt; und diese Ionen verwischen, z. B. durch Bildung „elektrischer Doppelschichten" [Lenard, S. B. 153a; Millikan und Winchester 42] den reinen primären Effekt, Ermüdungserscheinungen treten auf, und es zeigt sich eine im Vakuum nicht vorhandene Abhängigkeit des Effektes von der Natur des Gases und von kontaktelektrischen Eigenschaften des Metalls.

Wir werden bei Besprechung dieser Vorgänge im einzelnen folgende Punkte unterscheiden: 1. Gasionisation, erzeugt durch das Licht selbst, 2. okkludierte Gase, 3. „Ermüdung", 4. Gasionisation infolge von Elektronenabsorption, 5. Temperatureinfluß und 6. Beziehungen zum Voltaeffekt und Kathodengefälle.

Gasionisation, durch das Licht selbst erzeugt.

Die von verschiednen Beobachtern (Branly, Elster und Geitel, Lenard S. B. S. 376) gefundene Tatsache, daß die Bestrahlung eines Metalles mit äußerst kurzwelligem Licht auch eine Zerstreuung positiver Elektrizität bewirke, so daß der Hallwachseffekt nicht mehr unipolar ist, erklärte Lenard[1]) [S. B. 112, 113] dadurch, daß ultraviolettes Licht, und besonders die ganz kurzwelligen Schumannstrahlen, Luft und andere Gase stark ionisieren sollen (vgl. auch die früheren Versuche von C. T. R. Wilson[2])), Thomson dagegen [Cond. of el. thr. gases, p. 254] sah hierin eine lichtelektrische Wirkung des in der Luft suspendierten Staubes. Nach neueren Untersuchungen von Bloch [72] haben wohl beide Erklärungen ihre Berechtigung, und es ist hier zwischen zwei wesentlich verschiedenen Arten von Ionisation zu unterscheiden, je nachdem stauberfüllte oder sorgfältig von Staub befreite Luft bestrahlt wird: im ersteren Fall, den Bloch als „Lenardeffekt" bezeichnet, soll wesentlich eine lichtelektrische Wirkung der Staubpartikelchen vorliegen[3]), wobei die wirksamen Strahlen erst durch eine Luftschicht von 50 cm absorbiert werden. Wird dagegen staubfreie Luft bestrahlt, so ist die ionisierende Wirkung unverhältnismäßig viel kleiner, und der jetzt

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. (4) **1**, 486 u. **8**, 298, 1900.

2) C. T. R. Wilson, Trans. of the Phil. Soc. London **192**, 412; **193**, 289, 1899.

3) D. h. nur eine scheinbare Gasionisation, die Elektrizitätsleitung findet durch die von den Staubteilchen emittierten Elektronen bzw. durch die von ihnen gebildeten Molionen statt.

noch vorhandene Effekt, den man wohl als lichtelektrischen Effekt an den Gasmolekülen ansehen kann, von Bloch „Thomsoneffekt" genannt, verschwindet bereits, wenn das Licht eine Luftschicht von 8 mm passiert hat. Nach einer Mitteilung von J. J. Thomson [70] fand nämlich G. W. C. Kaye, daß die ionisierende Wirkung von Licht, das von einer elektrischen Entladung bei Benutzung einer Wehneltkathode ausgeht und nur eine dünne Quarzplatte durchsetzt hat, aufhört, wenn die betreffenden Strahlen eine Schicht von 3 mm Luft von Atmosphärendruck passiert haben. Derartige, offenbar äußerst ultraviolette Strahlen rufen nach Thomson [70] eine Ionisation hervor, die in Luft etwa 8mal, in Kohlensäure 16mal und in Ammoniakgas 150mal so groß ist als ohne Bestrahlung. Von einer ähnlichen Beobachtung berichtet Palmer [71] bei Benutzung von Licht, das von einem mit Wasserstoff gefüllten Geißlerrohr ausging und nur eine dünne Flußspatplatte durchsetzt hatte, also auch unterhalb 160 $\mu\mu$ merkliche Intensität besaß[1]).

Okkludierte Gase.

Sehr störend für lichtelektrische Messungen wirkt die Eigenschaft der meisten Metalle, Gasreste in mehr oder weniger großer Menge zu okkludieren. Deshalb konnten reine Versuche im Vakuum nur ausgeführt werden, nachdem die okkludierten Gase durch Glühen der zu bestrahlenden Platte [Millikan u. Winchester 42; Ladenburg 43] oder durch Benutzung der Platte als Elektrode für eine elektrische Entladung [Holman 29] entfernt waren. Wie aber die Beladung der Oberfläche eines Metalls mit einem Gase auf den lichtelektrischen Effekt wirkt, darüber gehen die Ansichten noch auseinander. Nach Millikan-Winchester [42] und Ladenburg [43] ist der lichtelektrische Effekt „im Vakuum" an einer okkludierte Gase enthaltenden Oberfläche wesentlich kleiner (bis 50 Proz.) als nach Entfernung der Gase; Holman [29] dagegen — der die Entdeckung Skinners benutzt, daß ein Metall bei Verwendung als Anode für den Glimmstrom in einer Wasserstoffatmosphäre Wasserstoff aufnimmt, bei Benutzung als Kathode Wasserstoff abgibt —, Holman behauptet, daß im allgemeinen Befreiung der Platte von Wasserstoff den lichtelektrischen Effekt „im Vakuum" erniedrigt, Beladung mit Wasserstoff ihn erhöht. Jedoch gibt er andererseits z. B. folgende Versuchsresultate für den von ihm an Zink „im Vakuum" gemessenen lichtelektrischen Strom:

1) Bemerkung bei der Korr.: Über Gasionisierung vergl. auch die erst nach Abschluß des Ref. erschienenen Arbeiten von J. Stark, Phys. Ztschr. **10**, 614 und von Steubing, Phys. Ztschr. **10**, 787, 1909.

Nach Benutzung der Platte als Kathode . .	16	Einheiten
Nach 12stündigem Stehen in Wasserstoff . .	8,8	„
Nach abermaliger Benutzung als Kathode . .	41	„
Nach Benutzung als Anode	7	„
Nach Benutzung als Kathode	36	„

Hier erhöht also, in Übereinstimmung mit Ladenburgs und Millikan-Winchesters Versuchen, Abgabe von okkludiertem Wasserstoff den lichtelektrischen Effekt „im Vakuum“. Es scheint, daß hier noch verschiedene nicht aufgeklärte Bedingungen eine Rolle spielen. Weitere Komplikationen treten bei Untersuchung dieser Erscheinungen im gaserfüllten Raum ein. Nach Wulf [S. B. 135] und Nothdurft [S. B. 162] ist der im Gasraume untersuchte lichtelektrische Effekt an einer mit Gas beladenen Platte größer als nach Entfernung des Gases, wenigstens gilt dies für Platin und Ruß, die durch Beladung mit Wasserstoff elektropositiver werden (vgl. w. u. S. 460 ff., u. S. B. S. 393). Chrisler [80] schließlich, der bei 1 mm Druck in Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Helium Versuche angestellt hat, erhält für Wasserstoff dasselbe Resultat wie Wulf und Nothdurft und kommt bez. der Wirkung der verschiedenen Gase zu dem Schluß, daß die Anwesenheit von Wasserstoff (in der Metalloberfläche nachweisbar okkludiert oder überhaupt im Untersuchungsgefäß vorhanden) ein außerordentlich wichtiger Faktor für die Größe des lichtelektrischen Effektes ist; in Sauerstoff und Helium erhält er so kleine Werte des lichtelektrischen Stromes, daß er glaubt, er würde hier den Strom Null erhalten, wenn es möglich wäre, die Platte ganz von Wasserstoff zu befreien.

Die beschriebenen Erscheinungen der Variationen der lichtelektrischen Empfindlichkeit durch äußere, mit einer chemischen Veränderung der bestrahlten Platte nicht verbundene Einwirkungen gehören bereits zu der großen Gruppe von Erscheinungen, die unter dem Namen

Lichtelektrische Ermüdung und Erholung

längst bekannt und häufig studiert sind [S. B. S. 396—399]. Die Ergebnisse der neueren Untersuchungen über diesen Punkt kann man kurz dahin zusammenfassen, daß die wesentliche Ursache der lichtelektrischen Ermüdung, soweit sie nicht direkt eine Art Korrosion der Oberfläche durch Belichtung ist, in der Absorption zu sehen ist, die die lichtelektrisch ausgelösten Elektronen in den teils okkludierten, teils der Platte unmittelbar anliegenden Gasschichten erfahren [Hallwachs 41, Hower 27, Aigner 28, Holman 29, L. T. More

45, Bergwitz 54, Me. Sedzewicz 67, Dember 76]; nicht im Widerspruch hiermit steht auch das zusammenfassende Urteil Schweidlers in seinem Bericht (S. 398), daß nämlich „alle Prozesse, welche eine elektrische Doppelschicht (vgl. Lenard, S. B. 134) an der Oberfläche eines lichtempfindlichen Körpers erzeugen oder verändern, eine Erhöhung oder Verminderung der Empfindlichkeit je nach dem Sinne des erzeugten elektrischen Feldes innerhalb der Doppelschicht bewirken“; denn diese elektrische Doppelschicht soll durch die Absorption der Elektronen an der Metalloberfläche entstehen. Nur Ramsay und Spencer [34] (und wenigstens in seiner ersten Arbeit auch Allen [50]) sprechen von einer Änderung des Metalls selbst, einer Art Zersetzung und Umwandlung des Metalls durch Abgabe negativer Ionen.

Im einzelnen kommt zunächst Hallwachs [41], der diese Frage durch sehr ausführliche Untersuchungen in neuerer Zeit am meisten geklärt hat, zu folgenden Ergebnissen: „Die in großen Räumen rasche, in kleinen Gefäßen langsame Ermüdung[1]) („Gefäßeinfluß“, S. B. S. 397) läßt sich auf die Vermehrung der Elektronenabsorption durch die Zunahme der Gasbeladung der Platte (in erster Linie mit Ozon; vgl. a. Buisson, S. B. 128) zurückführen; die Wirkung des Gases (Ozon) beruht also weder auf Oxydation (gegenüber älteren Ansichten J. J. Thomsons), noch auf einer Änderung des Kontaktpotentials“ — (s. dagegen die Resultate Wulfs und Nothdurfts oben S. 455 und diejenigen Aigners [28], S. 461) —, und weder Korrosion der Oberfläche (gegenüber der Ansicht E. Ladenburgs, S. B. 150, s. a. oben) noch das Licht selbst, noch Ausbildung elektrischer Doppelschichten (s. o. Lenard, Schweidler) sind nach Hallwachs' Ansicht die wesentliche Ursache der „Ermüdung“. Bei sehr niedrigen Drucken findet Hallwachs (l. c.) in Übereinstimmung mit E. Ladenburg [S. B. 150] und Lenard [S. B. 153] eine bedeutend geringere Ermüdung; ebenso findet Allen [50] im Vakuum eine geringe, aber merkliche Ermüdung, wenn auch nicht genügend übereinstimmende Resultate, um quantitative Angaben zu machen. Auch hier ist die Ursache in der Elektronenabsorption in der die Platte anliegenden Gasschicht zu sehen [Hallwachs 41]. Daß aber bei den niedrigsten erreichbaren Drucken die Ermüdung unmerklich klein ist, ist nach Ansicht des Ref. daraus zu ersehen (vgl. a. Varley, S. B. 148), daß

1) Daß Aigner [28] diesen Gefäßeinfluß nicht wiederfinden kann, erklärt Hallwachs (l. c.) durch nicht genügende Differenzen in der Größe der untersuchten Gefäße.

es gelungen ist, im Vakuum längere übereinstimmende Versuchsreihen über die Abhängigkeit des Effektes von der Wellenlänge usw. auszuführen (vgl. o. S. 438 ff.). In Übereinstimmung mit Versuchen Schweidlers [S. B. 149), aber entgegen Hallwachs, erhält Aigner [28] bei Anwendung von Licht kürzerer Wellenlänge größere Ermüdungseffekte als mit längerwelligem Licht. An Alkalimetallen findet Bergwitz [54] keine Ermüdung, und zwar weder an festen noch an flüssigen (inner-

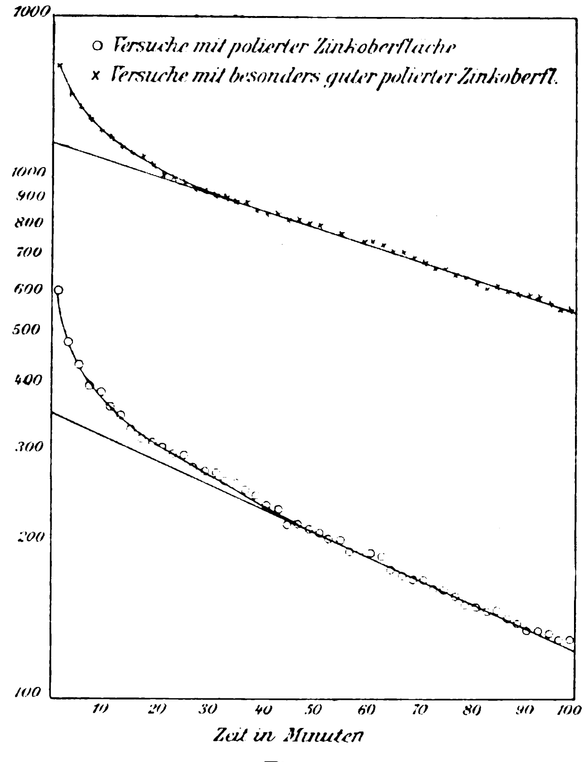


Fig. 9.

halb Belichtung von 3 Stunden mit sichtbarem Licht untersucht bei 0,3 mm Wasserstoffdruck[1])), was von Dember [76] bei Ausdehnung der Versuche über größere Zeiträume bestätigt wird.

Allen [50, 92] hat die zeitliche Änderung des lichtelektrischen Stromes an Zink in Luft von Atmosphärendruck bei fortdauernder

1) So daß mit intermittierendem Licht sogar ein intermittierender lichtelektrischer Strom konstanter Stärke erhalten werden konnte.

Belichtung beobachtet. Zwei der von ihm erhaltenen Kurven enthält die Figur (9) auf voriger Seite, in der als Ordinaten die Logarithmen der lichtelektrischen Ströme, als Abszissen die Zeiten vom ersten Moment der Belichtung ab eingetragen sind.

Eine nähere Betrachtung zeigt, daß diese Resultate sich analytisch am besten durch die Summe zweier Exponentialfunktionen

$$J = K_1 e^{-\lambda_1 t} + K_2 e^{-\lambda_2 t}$$

darstellen lassen. Hier bedeutet J die Größe des Effektes, t die Zeit, und K_1, K_2, λ_1 und λ_2 sind Konstanten, deren Größenordnung unabhängig von der Politur der Zinkplatte und der Zusammensetzung des wirkenden Lichtes (Nernstlampe oder Quarzquecksilberlampe) ist, wenn nur die „erholende Wirkung" der längeren Wellen durch Einschalten von Wasser in den Strahlengang verhindert wird. Allen äußert sich in seiner ersten Arbeit[1]) [50] dahin, daß man sich diese Resultate nach Art eines radioaktiven Zerfalls erklären kann durch eine „Verwandlung der frisch polierten Zinkplatte A in eine Form B infolge Abgabe negativer Ionen und eine darauf folgende Umwandlung von B in das inaktive C durch weitere Abgabe negativer Ionen".

Noch gewagter sind die Schlüsse, die Ramsay und Spencer [34] aus ihren Versuchsresultaten ziehen. Die von ihnen beobachteten Änderungen der lichtelektrischen Empfindlichkeit verschiedener Metalle zeigen nämlich, als Funktionen der Zeit in Kurven dargestellt, „Knicke, deren Anzahl bei *Mg*, *Zn* und *Sn* gleich der Anzahl der chemischen Valenzen, bei *Al* allerdings 5 oder 6 ist". Nach dem Reinigen der bestrahlten Oberfläche ergibt sich wieder der ursprüngliche Wert; wird dann wieder belichtet, so zeigen sich die Knicke von neuem, aber weniger ausgesprochen. Hieraus schließen die Verfasser auf eine regelrechte atomistische Umwandlung („disintegration") der bestrahlten Oberfläche: durch die Bestrahlung werden nach ihrer Ansicht aus den Atomen der Reihe nach die „verschiedenen Sorten metallischer Korpuskeln (Elektronen)" abgesplittert, die beobachteten „Knicke" der Kurven entsprechen den Übergängen in die verschiedenen Atomzustände, die durch die noch vorhandene Zahl metallischer Korpuskeln charakterisiert sind. Diesen Konsequenzen gegenüber erscheinen die von L. T. More [45] erhobenen Einwände sehr berechtigt, daß weder der oft beobachteten „Erholung" (s. o.) (wie überhaupt nicht den Resultaten der zahlreichen Untersuchungen anderer) Rechnung getragen wird, noch bei den beschriebenen Versuchen besondere Vorsichtsmaßregeln zum Konstant-

1) In seiner zweiten Arbeit [92] hält er sich von irgendeiner Erklärung fern.

halten der Intensität der Lichtquelle getroffen werden. More bezeichnet es als „ziemlich unglücklich, daß eine so fundamentale Hypothese, wie die Umwandlung eines Elementes, aufgestellt wird, solange noch andere Erklärungsmöglichkeiten denkbar sind und solange nicht die zwingendsten Beweise vorliegen". Nach des Referenten persönlicher Ansicht hat er recht, wenn er damit schließt, daß ein solcher Beweis jedenfalls im vorliegenden Falle zu fehlen scheint.

Gasionisation infolge Elektronenabsorption.

Die Absorption der lichtelektrisch erzeugten Elektronen durch die Gasmoleküle haben wir schon des öfteren erwähnt. Die Folge dieser Absorption ist bei kleinen Elektronengeschwindigkeiten (unterhalb von etwa „11 Volt" bei niedrigem Gasdruck [1])) nur eine Angliederung der Elektronen an die Moleküle, d. h. Bildung negativer Molionen, und da, wie wir gesehen, die Anfangsgeschwindigkeiten lichtelektrischer Elektronen ohne äußere Beschleunigung kleiner als 11 Volt sind, findet so der streng unipolare Charakter der lichtelektrischen Zerstreuung seine Erklärung (Lenard, S. B. 134; vgl. S. B. S. 387 u. 390). Erst wenn stark beschleunigende Potentiale an die bestrahlte Platte angelegt werden, findet eine Volumionisation des umgebenden Gases durch Elektronenstoß statt (Lenard, l. c.). Daß bei genügender Beschleunigung der Elektronen, selbst bei so niedrigen Drucken, wie sie durch Kühlen mit flüssiger Luft nach dem Dewarschen Verfahren erzeugt werden, auch positive Ionen entstehen, zeigen (außer den Lenardschen Versuchen) direkt die Beobachtungen von Dember [77] über lichtelektrische Kanalstrahlen: indem Dember an einer vielfach durchbohrten, auf —250 Volt geladenen Metallplatte lichtelektrische Kathodenstrahlen erzeugte, konnte er nachweisen, daß sich im Raume hinter der Platte positiv geladene Teilchen fortbewegten. Aus seinen neuesten Versuchen schließt Dember [107], daß auch positive Elektrizitätsträger entstehen, bevor die lichtelektrisch erzeugten Elektronen die zur Ionisation nötige Geschwindigkeit erlangt haben, und daß diese positive Metallionen sind. Doch liegen zurzeit noch keine Messungen über die Größe des charakteristischen Verhältnisses $\frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}}$ vor.

Temperatureinfluß.

Die beschriebenen Folgen der Anwesenheit eines Gases für den lichtelektrischen Effekt lassen es verständlich erscheinen, daß die Ab-

1) Bei höheren Drucken ist die Grenzgeschwindigkeit noch größer

hängigkeit dieses Effektes von äußeren Bedingungen wie der Temperatur im gaserfüllten oder gasverdünnten Raume eine ganz andere ist als im „Vakuum“: dort hatte sich der lichtelektrische Effekt als in jeder Beziehung unabhängig von der Temperatur erwiesen (s. o.), hier im Gasraum zeigt sich ein deutlicher Temperatureinfluß, der schon vor 1904 öfters konstatiert worden ist, aber miteinander widersprechenden Ergebnissen (vgl. S. B. S. 374). Nach neueren Versuchen von Varley und Unwin [44] findet bei Atmosphärendruck in Luft bis 350^0 eine merkliche Abnahme des von Platinoberflächen ausgehenden lichtelektrischen Stromes (Sättigungsstromes) statt, bei weiterem Erhitzen bis 500^0 eine geringe Zunahme; in Kohlensäure sind die Erscheinungen ähnlich, in Wasserstoff zeigt sich eine stetige Zunahme. Bei 46 mm Druck ergibt sich in Luft eine kontinuierliche Abnahme des Effektes mit steigender Temperatur nach einem Exponentialgesetz, in Wasserstoff eine kontinuierliche Zunahme. Bei 0,003 mm Druck finden die Verfasser in Luft bis 163^0 eine wesentliche Steigerung des Effektes — die nach Ansicht des Referenten entsprechend den oben besprochenen Versuchen von F. Holman [29] und E. Ladenburg [43] vielleicht auf Entweichen okkludierter Gase zu schieben ist, da der Effekt nach dem Abkühlen erst allmählich wieder den ursprünglichen Wert annimmt (z. B.:

14^0	36 Einheiten
161^0	129 „
14^0	123 „
nach 24 Stunden	65 „
50^0	127 „
300^0	122 „
14^0 allmählich kleiner	
nach 3 Wochen	36 „) —.

Bei weiterem Erhitzen auf 350^0 findet nach Varley und Unwin ebenso wie bei den oben beschriebenen Versuchen „im Vakuum“ keine Änderung des lichtelektrischen Effektes mehr statt.

Beziehungen zum Voltaeffekt und Kathodengefälle.

Die besprochene Ionisation in der Umgebung einer bestrahlten Platte im Gasraume bewirkt, daß sich dort zwischen lichtelektrischem Effekt und den elektrischen Eigenschaften des bestrahlten Metalls Beziehungen zeigen, von denen im Vakuum nichts zu beobachten ist. So ist es lange bekannt (vgl. S. B. S. 393), daß sich die Metalle beim Hallwachseffekt (im gaserfüllten Raume) nach der Voltareihe ordnen.

d. h. daß die Metalle um so lichtempfindlicher sind (besonders gegenüber den relativ längeren Wellen), je näher sie dem elektropositiven Ende der Spannungsreihe stehen. Dies bestätigen neuerdings Versuche von Aigner [28], Ramsay und Spencer [34], Herrmann [78] und Chrisler [80], jedoch hängt nach Herrmann die Empfindlichkeit verschiedener Metalle in verschiedener Weise von der Wellenlänge des erregenden Lichtes ab, so daß ohne Einschränkung von einer Identität der lichtelektrischen Reihe und der Voltareihe nicht gesprochen werden kann. Im „Vakuum" findet eine solche Anordnung bekanntlich nicht statt [E. Ladenburg, S. B. 150; neuerdings Millikan und Winchester 42 und Mohlin 68]. Folgende relative lichtelektrische Reihenfolge geben Ramsay und Spencer [34], bei Beleuchtung mit der Uviolglasquecksilberlampe, bez. Herrmann [78], bei Beleuchtung mit dem Kohlebogen, wobei in beiden Fällen die Metalle auf Hochglanz poliert waren:

Tabelle III.

Metall	Lichtelektrische Empfindlichkeit[1])	
	nach R. u. Sp.	nach Herrmann
Aluminium . .	100	100
Zink	50,5	50
Magnesium . .	81	46
Zinn	9,3	39
Wismut . . .	3,9	32
Kadmium . . .	9,0	29
Blei	7,2	25
Kupfer . . .	1,6	23
Nickel	1,9	18
Silber	1,1	11
Kobalt	1,4	11
Gold	2,6	11
Eisen	0,4	5,7

Im Zusammenhang hiermit findet Aigner [28], daß der Variation der lichtelektrischen Empfindlichkeit („Ermüdung") auch eine Änderung des Kontaktpotentials eines Metalls entspricht, und zwar der „Ermüdung", d. h. Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit, eine Periode des Elektronegativerwerdens, der Erholung das Umgekehrte (vgl. Buissons Versuche über den Einfluß der Belichtung auf das Kontaktpotential, S. B. S. 398).

1) In beiden Fällen ist der Effekt an Aluminium gleich 100 gesetzt.

Nun bestehen (K. Mey, Ann. d. Phys. **11**, 445, 1903) auch Beziehungen zwischen dem normalen Kathodengefälle der Metalle und der Spannungsreihe (vgl. S. B. S. 394); infolgedessen ist eine gewisse Analogie zwischen lichtelektrischem Effekt und Kathodengefälle zu erwarten [Dember 32]. G. C. Schmidt[1]) erklärt direkt das Kathodengefälle aus dem lichtelektrischen Effekt: das Licht der Entladung löst an der Kathode Elektronen aus, die in der Umgebung der Kathode ionisierend wirken und dadurch das Potentialgefälle herabsetzen (s. a. A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **10**, 576, 1903). Diese Ansicht scheinen Dembers Versuche [32] insofern zu stützen, als nach ihnen der lichtelektrische Effekt an *K-Na*-Legierung in den Gasen Wasserstoff, Helium und Argon in dieser Reihenfolge zunimmt und das Kathodengefälle in derselben Reihenfolge abnimmt. Im Anschluß daran finden Dember und Gehlhoff [33], daß die Bestrahlung der Oberfläche einer Kalium-Natriumlegierung mit sichtbarem Licht das Kathodengefälle herabsetzt[2]).

C. I. b) Erscheinungen an nichtmetallischen Oberflächen.

(Feste Metallverbindungen und Isolatoren; Flüssigkeiten; Beziehungen zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz.)

Neben den reinen Metallen scheinen den größten lichtelektrischen Effekt die Metallsulfide [Rohde 24, Ramsay und Spencer 34, Herrmann 78] und Metallhalogenverbindungen [Ramsay und Spencer 34, Pochettino 46] zu zeigen. Sie sind bisher nur im gaserfüllten Raum untersucht worden. Allgemein wird angegeben, daß die Oberflächenbeschaffenheit dieser Substanzen sehr wesentlich für die Größe des Effektes ist: Herrmann hat den Einfluß von Schmirgeln und längerem Behandeln mit Schwefelammonium untersucht; Rohde hat starke Abnahme des Effektes durch mechanische Veränderungen oder chemische Verunreinigungen der Oberfläche gefunden und die höchsten Werte bei abgeschmirgelter Oberfläche erhalten. Große Effekte sind nur mit (äußerstem) ultraviolettem Licht zu erzielen, während sichtbares Licht gar nicht zu wirken scheint. Nach Herrmann [78] eliminiert sogar

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. (4) **12**, 622, 1903.

2) Im Zusammenhang hiermit steht vielleicht auch die Beobachtung Rudolphs [94] der Auslösung des Glimmlichtes an Aluminiumelektroden durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht, das nach Elster und Geitel und Branly [S. B. S. 372] außer an den Alkalimetallen noch an Aluminium und einigen anderen Metallen lichtelektrisch wirksam ist.

eingeschaltetes Uviolglas die Lichtwirkung auf die Metallsulfide[1]). Nach Rohde [24] und Herrmann [78] ist die Empfindlichkeit der Sulfide von Kupfer, Silber und Eisen erheblich größer als die der reinen Metalle und wird meist durch geringes Überschmirgeln noch erhöht; *ZnS* dagegen ist weniger empfindlich als reines Zink. Auch die verwandten Verbindungen dieser Metalle mit Selen und Tellur zeigen nach Herrmann große lichtelektrische Effekte. Nach Untersuchungen von Rohde [24] an Metallsulfiden und festen Farbstoffen geht der Effekt im allgemeinen der Dichte der (zusammengesetzten) Substanz parallel, bisweilen aber bewirkt verschiedene molekulare Struktur auch einen verschiedenen lichtelektrischen Effekt.

Ebenso wie bei den reinen Metallen eine Beziehung zwischen Kontaktpotential und lichtelektrischem Effekt vorhanden ist (s. o. S. 461 u. f.), scheint dies nach Untersuchungen von Pochettino [46] auch bei den Kupferhalogenverbindungen der Fall zu sein; wenigstens konstatiert Pochettino einen gewissen Parallelismus zwischen Vergrößerung der „elektromotorischen Kraft" durch Belichtung (Becquerel-Rigollot-Effekt[2])) und lichtelektrischem Effekt, jedoch ist die nach der Größe der beiden Effekte angeordnete Reihenfolge der Verbindungen nicht gleich, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle IV.

Becquerel-Effekt	Lichtelektrischer Effekt[3])
$CuBr_2$	CuJ_2
CuJ_2	$CuBr_2$
CuO	$CuCl_2$
$CuCl_2$	CuO
$CuFl_2$	$CuFl_2$

1) Wenn trotzdem Ramsay und Spencer [34] mit der Quecksilberuviolglaslampe eine Wirkung erzielt haben, so liegt dies wohl daran, daß der Quecksilberbogen längerwellige ultraviolette (vom Uviolglas durchgelassene) Strahlen in größerer Intensität enthält als der gewöhnliche Kohlebogen, und es wird so verständlich, daß Ramsay u. Spencer im Gegensatz zu Rohde (s. o.) angeben, daß Metallsulfide so viel weniger empfindlich als reine Metalle sind.

2) H. Becquerel, C. R. 22, 677, 1897; Rigollot, Sur les actinomètres electrochimiques, Lyon 1897.

3) Nach der Größe der unter gleichen Bedingungen gefundenen Sättigungsströme geordnet.

Die Zuverlässigkeit dieser Messungen ist durch zeitliche Veränderungen der Empfindlichkeit (Ermüdungs- und Erholungserscheinungen) etwas beeinträchtigt.

Wenn die zuletzt beschriebenen Versuche mehr orientierenden Charakter haben, so sind dagegen diejenigen Untersuchungen an nichtmetallischen Substanzen von größter Bedeutung, bei denen nachgewiesen oder wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht worden ist, daß der im Vakuum stattfindende lichtelektrische Effekt auf einer Emission der bestrahlten Substanz von negativen Elektronen beruht. Dies gilt für die Versuche an festem Jodsilber von W. Wilson[1]) [57], für diejenigen an einigen organischen Substanzen, wie Anthrazen, von Pochettino [26] und ganz besonders für die Versuche an Isolatoren von R. Reiger [17, 18] und von P. Lenard und Sem Saeland [93].

Was zunächst die Versuche von Reiger betrifft, so hat er [17] eine größere Zahl von Isolatoren systematisch und ausführlich auf ihren lichtelektrischen Effekt hin untersucht[2]). Bei seinen Beobachtungen in Luft von Atmosphärendruck und bei Bestrahlung mit einer Bogenlampe erwies sich das äußerste ultraviolette Licht wirksam, Glas zeigte sich besonders empfindlich (wenn auch merklich weniger als Kohle, Ruß oder Aluminium), dann folgen, der Empfindlichkeit nach geordnet, Ebonit, Siegellack, Glimmer, Kolophonium und Wachs. Der beobachtete lichtelektrische Strom, in Luft von Atmosphärendruck untersucht, zeigte, als Funktion des Potentials dargestellt, den Verlauf einer Sättigungsstromkurve in der für unselbständige Strömung charakteristischen Weise, jedoch bewirkte eine Steigerung des Potentials von 1000 auf 2500 Volt noch eine Vergrößerung des Stromes (nach Ansicht des Ref. vielleicht durch sekundäre Einflüsse hervorgerufen, vgl. oben S. 443 u. 452 ff.). Die interessante Frage nach der Rolle, die beim lichtelektrischen Effekt an verschieden gefärbten und verschiedenen Isolatoren überhaupt die verschieden starke Absorption des wirksamen Lichtes spielt (vgl. o. S. 446), wird in der Reigerschen Untersuchung nur berührt. Dagegen gelingt

1) Granuliertes Silber (gekörnt, in kohärenter Schicht) erhält nach Wilson [57] bei ultravioletter Bestrahlung merklich erhöhtes Leitvermögen. Bleisuperoxyd zeigt starken, Schellack einen ganz kleinen lichtelektrischen Effekt.

2) Um die bestrahlte Oberfläche zu laden, wurden die Platten auf der Rückseite mit Stanniol belegt und diese Belegungen aufgeladen; Reiger überzeugte sich dann auf verschiedene Weise davon, daß die Vorderseite dasselbe Potential wie die Belegungen besaß.

Reiger der Nachweis [18], daß auch von Isolatoren (Glas) unter dem Einfluß von Belichtung im Vakuum Elektronen ausgehen; ihre magnetische Ablenkung lieferte für die spezifische Ladung e/m den Wert 1,0 bis $1,2 \cdot 10^7$ el. magn. C. C. S., der ebenso wie der von Lenard [S. B. 111] gefundene Wert von e/m ($1,16 \cdot 10^7$) merklich von dem normalen Wert bei Kathodenstrahlen (1,7 bis $1,8 \cdot 10^7$) abweicht, ohne daß hierfür bisher eine Erklärung gegeben ist. Ferner haben Lenard und Sem Saeland [93] die lichtelektrische Wirkung an Phosphoren trotz der zeitlichen Abnahme des Effektes (infolge der hohen Isolation der meisten Phosphore und der dadurch bedingten besonderen Neigung zur Rückstandsbildung) genau studieren können und das Resultat erhalten, daß die Phosphore unter dem Einfluß des Lichtes genau ebenso wie die reinen Metalle Elektronen („Quanten") abgeben, deren Anfangsgeschwindigkeit von derselben Größenordnung wie bei den Metallen ist.

Sogar für einige Flüssigkeiten ist es in den letzten Jahren wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht worden, daß der primäre Vorgang des lichtelektrischen Effektes in einer Elektronenemission besteht. Entdeckt wurde die entladende Wirkung, welche die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht an der negativ geladenen Oberfläche einer Fuchsinlösung hervorruft[1]), von Stoletow[2]) [S. B. 11]; Hallwachs[3]) [S. B. 19] und G. C. Schmidt[4]) [S. B. 99] untersuchten diesen Effekt näher, speziell seine Abhängigkeit von der Konzentration, und fanden, daß alkoholische Lösungen weit unempfindlicher sind als wäßrige Lösungen[5]) (vgl. auch S. B. S. 393), am empfindlichsten wäßrige, organische (stark gefärbte) Farbstofflösungen. Nach Rohde [24], der diese Untersuchungen neuer-

1) Wie in der Einleitung erwähnt, werden in diesem Bericht nicht besprochen Versuche über die Beeinflussung elektrischer Eigenschaften durch Bestrahlung, die gerade an Flüssigkeiten vielfach angestellt sind, wie Änderung des Leitvermögens oder Erzeugung und Veränderung elektromotorischer Kräfte an lichtempfindlichen, in Elektrolyte getauchten Elektroden, soweit in ihnen nicht von Elektronenemission die Rede ist. Für derartige Versuche vgl. Hans Kochan, Bericht über die lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen in Elektrolyten, dieses Jahrbuch **2**, 186, 1905; ferner A. Goldmann [87].

2) A. Stoletow, C. R. **106**, 1149, 1888.

3) W. Hallwachs, Wied. Ann. **37**, 666, 1889; J. Elster u. H. Geitel, Wied. Ann. **38**, 508, 1889.

4) G. C. Schmidt, Wied. Ann. **64**, 708, 1898.

5) Wasser selbst ist unempfindlich, obgleich es bekanntlich ultraviolettes Licht stark absorbiert.

dings fortgesetzt hat, hat das Alter der Oberfläche der Farbstofflösung einen wesentlichen Einfluß auf die Größe des Effektes. Die Oberfläche wird nämlich im Laufe der Zeit konzentrierter, zuletzt scheidet sich sogar fester Farbstoff aus, wodurch die Oberfläche breiig, ja starr und spröde wird; entsprechend wächst der lichtelektrische Effekt mit dem Alter und erreicht schließlich den Wert des reinen festen Farbstoffs [1]). Rohde findet auch an alkoholischen Lösungen einen lichtelektrischen Effekt meßbarer Größe, der sich mit dem Alter der Lösung nicht ändert —, die Oberfläche selbst ändert sich im Laufe der Zeit ebenfalls nicht. Es ist ferner schon lange bekannt, daß dem im Dunkeln sehr schlecht leitenden Silberjodid durch Belichtung ein merkliches Leitvermögen erteilt wird; dies beruht nach Scholl [11] darauf, daß die Belichtung von feuchtem, von wäßrigen Salzlösungen durchdrungenen Silberjodid eine durch die Anwesenheit von Jod begünstigte Dissoziation hervorruft, bei der außer den Ionen des Silberjodids Träger der Elektrizität entstehen, die dem Silberjodid metallisches Leitvermögen erteilen und für die sich eine sehr viel größere Beweglichkeit als für gewöhnliche (mit träger Masse behaftete) Ionen ergibt; deshalb sieht Scholl in ihnen freie Elektronen (vgl. hierzu W. Wilsons Ansicht [57]). Eine noch weitgehendere Analogie zu den lichtelektrischen Erscheinungen an Metallen im Vakuum erschließt Goldmann [87] aus seinen ausführlichen Untersuchungen an Farbstoffzellen. Goldmann findet, daß durch Bestrahlung der Flüssigkeitsschicht, die an die Elektroden in der alkoholischen Farbstofflösung grenzt, an dieser eine neue elektromotorische Kraft auftritt, welche nach seiner Ansicht die mehrfach [vgl. z. B. E. F. Nichols u. E. Merritt, Phys. Rev. **19**, 415, 1904, dagegen K. Regener, Diss. Greifswald, 1903] gefundene Änderung des Widerstandes von alkoholischen Farbstofflösungen durch Belichtung erklärt; bei Verbindung der in die Lösungen eingetauchten Elektroden mit dem Elektrometer erhält er durch Belichtung eine Aufladung der Elektrode auf ein Potential — „Aufladepotential“, vgl. o. S. 434 —, das allmählich einer Grenze von einigen Hundertstel Volt zustrebt. Diese Grenze erweist sich als unabhängig von der Lichtstärke, ist dagegen eine Funktion der Wellenlänge des wirkenden Lichtes (— gerade wie bei Metallen im Vakuum—), und zwar ist die lichtelektrische Wirkung am größten im Gebiet des schmalen Absorptionsbandes der Lösung. Goldmann erklärt seine Beobachtungen durch die Annahme, daß das Licht die Lösung in Ionen spaltet.

1) Vgl. G. Nagel, Ann. d. Phys. (4) 29, 1029, 1909.

daß negative Elektronen in Lösung gehen und positive Ionen an der Elektrode verbleiben. Die Stärke des so entstehenden lichtelektrischen Stromes findet Goldmann proportional der Intensität des wirkenden Lichtes und unabhängig vom Widerstande des Stromkreises, d. h. er erhält Sättigungsströme in der für unselbständige Strömung charakteristischen Weise.

Diese elektronische Auffassung der lichtelektrischen Vorgänge an Farbstoffzellen gewinnt weiterhin Bedeutung für die Erklärung photochemischer und photographischer Probleme (vgl. H. Luggin, Ztschr. f. phys. Chem. **23**, 577—635, 1897 u. Eders Jahrbuch f. Photochem. **12**, 163, 1898; J. Joly in seiner Anrede an die „Photographic convention of United Kingsdom" 1905, Nature **72**, 309 und besonders A. Goldmann [87]) und der Fluoreszenzerscheinungen [J. Stark 48 und J. Stark u. W. Steubing 79, 83]. Als Grundlage hierfür dient die Anschauung, daß unter dem Einfluß des Lichtes in der Zeiteinheit eine bestimmte Anzahl von Molekeln, die der Lichtstärke und der Beleuchtungsfläche proportional ist, verändert wird, indem sie negative Elektronen verliert. Dadurch wird der Elektrode eine entsprechende positive Ladung erteilt, und so kommt die erzeugte elektromotorische Kraft und der lichtelektrische Strom zustande [Goldmann, l. c.]. Hierauf basiert auch der Satz, daß die in der Zeiteinheit veränderte Farbstoffmenge der in der Zeiteinheit absorbierten Lichtmenge proportional ist und daß die Geschwindigkeit der photochemischen Reaktion durch die Stärke des lichtelektrischen Stromes gemessen wird [J. Stark u. W. Steubing 83, Goldmann 87] [1]).

Als photochemischer Prozeß aufzufassen ist auch die Fluoreszenz eine Erscheinung, die nach J. Stark [48] nur Substanzen zeigen können, die Absorptionsbanden besitzen [2]). Durch die Untersuchungen von Stark (zum Teil gemeinsam mit R. Meyer und W. Steubing) ist die innige Beziehung zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischer Wirkung nachgewiesen worden, und zwar haben Stark und seine Mitarbeiter [53, 79,

---

1) Vgl. a. R. Luther u. F. Weigert, Ztschr. f. phys. Chem. **53**, 385, 1905; P. Lasareff, Ann. d. Phys. (4) **24**, 661, 1907; M. Wildermann, Ztschr. f. phys. Chem. **60**, 70, 1907, ferner F. Weigert, Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 850, 1909, und seine Diskussion mit A. Byk, Ber. d. D. chem. Ges. **42**, 1145 usw., schließlich auch dieses Referat S. 480.

2) Die praktische Anwendung dieser Hypothese auf Benzol, das im Ultraviolett Absorptionsbanden besitzt, führte Stark zur Auffindung der Fluoreszenz des Benzols im Ultraviolett.

83] am Benzol, seinen Derivaten und andern Chromophorträgern [1]) die Intensität des Fluoreszenzlichtes verglichen mit der lichtelektrischen Empfindlichkeit dieser Substanzen. Die erhaltenen Resultate können vorläufig nur die Größenordnung der quantitativen Beziehung liefern. die zwischen diesen beiden Erscheinungen besteht, aus verschiedenen Gründen, auf die Stark und Steubing ausführlich hinweisen [2]). So viel scheint aber aus ihren Versuchen mit Sicherheit hervorzugehen, daß diejenigen Substanzen, die fluoreszieren, auch lichtelektrisch sehr empfindlich sind, und zwar ist im allgemeinen der lichtelektrische Effekt um so größer, je intensiver die Fluoreszenz ist (in diesem Zusammenhang vgl. auch J. de Kowalski [85]). Die Verfasser schließen weiter, daß die Absorption in langwelligen (nach kürzeren Wellen zu abschattierten) Banden weder von Fluoreszenz noch von einem lichtelektrischen Effekt begleitet ist. „Die Absorption des Lichtes in den nach Rot abschattierten Banden dagegen macht negative Elektronen frei, und zwar ist diese Wirkung ein Volumeneffekt (vgl. J. Stark, [48]; H. Rubens u. E. Ladenburg [62]), d. h. es werden im ganzen absorbierenden Volumen aus einzelnen Molekülen negative Elektronen frei, so daß also die absorbierende Substanz durch das Licht ionisiert wird."

In inniger Beziehung stehen schließlich auch Phosphoreszenz und lichtelektrische Empfindlichkeit. P. Lenard und Sem Saeland [93] finden beim Studium des lichtelektrischen Effektes an den früher von Lenard [3]) als besonders stark phosphoreszierend nachgewiesenen Erdalkaliphosphoren (im „Vakuum", analog der üblichen Versuchsanordnung bei Metallen s. o. S. 434 ff.), daß die lichtelektrische Wirkung der verschiedenen Phosphore ihrer Phosphoreszenzfähigkeit proportional geht und daß ausschließlich diejenigen Wellenlängen lichtelektrisch wirksam sind, welche die Phosphoreszenz erregen. Dagegen hat das Nachleuchten der Phosphore keine Analogie beim lichtelek-

1) Unter Chromophorträger versteht Stark Atomgruppen im Molekül, die das Auftreten von Absorption im sichtbaren oder ultravioletten Spektrum bedingen.

2) Erstens mußte die Fluoreszenz an den Lösungen, der lichtelektrische Effekt an reinen Substanzen studiert werden; zweitens waren nur lichtelektrische Ströme oberhalb $0{,}3 \cdot 10^{-11}$ Amp. beobachtbar; drittens konnte der betreffende Vergleich nicht auf die gleiche Menge absorbierten Lichtes bezogen werden usw., s. a. P. Lenard u. Sem Saeland [93], Rohde [24] u. J. Stark [95].

3) Vgl. P. Lenard und V. Klatt, Wied. Ann. **38**, 90, 1889; Ann. d. Phys. (4) **15**, 225, 426, 633.

trischen Effekt, da eine Nachwirkung desselben nach Abschneiden des Lichtes nicht stattfindet. Die Vorstellung, die sich Lenard und Sem Saeland auf Grund ihrer Versuche bilden, ist folgende: Unter dem Einfluß des Lichtes treten Elektronen aus der Phosphoroberfläche aus, aber nicht aus allen ihren Teilen, sondern nur aus den Metallatomen der „Zentren“[1]) (das sind jene Molekülgruppen, die aus Atomen des phosphorisch wirksamen Metalls — Erdalkali und Schwefel — bestehen und die als die Zentren des Phosphoreszenzlichtes und der Absorption des wirksamen Lichtes angesehen werden), ein Vorgang, den die Verf. als elektrische Polarisation der Zentren bezeichnen. „Es treten aber dabei mehrere Elektronen aus den Metallatomen aus und die Lichtemission des Phosphors erfolgt bei der Rückkehr von Elektronen, während mindestens eines derselben in dem betreffenden Metallatom noch fehlt.“

C. II. Die durch Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen.

Gelegentlich einer Untersuchung der Frage, ob Röntgenstrahlen elektrische Ladung transportieren, fanden P. Curie und G. Sagnac [2], daß ein Teil der von Sagnac [1] entdeckten „Sekundärstrahlen“ negativ geladen ist: als sie nämlich Röntgenstrahlen im Vakuum auf eine Metallplatte, die über ein Elektrometer zur Erde abgeleitet war, auffallen ließen, beobachteten sie einen von der Metallplatte fortfließenden positiven Strom (von der Größenordnung 10^{-10} A.). Sie führten dies auf eine Emission negativer Elektronen durch die bestrahlte Platte zurück. Entsprechend der Menge der abgegebenen Elektronen ordneten sie die untersuchten Metalle in folgender Reihe: Blei, Platin, Zinn, Zink.

Daß ein Teil dieser Sekundärstrahlen ebenso wie Kathodenstrahlen magnetisch ablenkbar seien, vermutete Sagnac, schon ehe ihre Ladung nachgewiesen war (vgl. Éclairage électrique, 12./III. 1898). E. Dorn [3] wies diese Ablenkung — im Sinne negativ geladener Teilchen — nach und berechnete aus seinen im Vakuum photographisch aufgenommenen Ablenkungsversuchen für ihre spezifische Ladung den Wert

$$e/m = 1{,}8 \cdot 10^7 \text{ C.G.S.}$$

und für die Geschwindigkeit Werte, die zwischen

$$v = 8 \cdot 10^9 \text{ cm/sec}$$

und

$$v = 5 \cdot 10^9 \text{ cm/sec}$$

lagen. Röntgenstrahlen erzeugen also im allgemeinen nicht Elektronen

1) Vgl. Anmerkung 3 der vorhergehenden Seite.

einer einzigen Geschwindigkeit, sondern ein „Spektrum“ verschiedener Geschwindigkeiten, und zwar rufen, bereits nach den Versuchen von R. v. Lieben [7], harte Röntgenstrahlen (das sind durch schnellere Kathodenstrahlen erzeugte) schnellere Elektronen hervor als weiche Röntgenstrahlen. Hierin sah auch schon Lieben eine Analogie zum lichtelektrischen Effekt[1]). In der Tat läßt sich zeigen [K. Hahn 20], daß ebenso wie dort auch durch das Auftreffen von Röntgenstrahlen auf ein Metall dieses sich positiv auflädt (ein „Aufladepotential“ annimmt), indem negative Elektronen die Platte verlassen. Wird der Versuch in einem allseitig geschlossenen Gefäß ausgeführt, so daß die Röntgenstrahlen, bevor sie auf die untersuchte Platte fallen, erst z. B. eine (schirmende) Aluminiumplatte durchsetzen müssen, so kann durch die an dieser erzeugten Elektronen der Effekt verwischt und event. sogar umgekehrt werden [Hahn 20] — dadurch erklärt Hahn auch die früher gefundenen, sich widersprechenden Resultate über die Frage, ob und in welchem Sinne eine von Röntgenstrahlen getroffene Metallplatte sich auflädt — (vgl. die Arbeiten von Righi[2]), Borgmann und Gerchun[3]), Benoist und Hurmuzescu[4]), Minchin[5]), Perrin[6]), Thomson [8]).

Treffen die Röntgenstrahlen direkt auf die zu untersuchende Metallfläche auf, ohne vorher einen festen Körper zu passieren, so daß die Bestrahlung in der freien Luft stattfindet, so läßt sich trotz der durch die Röntgenstrahlen bewirkten Luftionisation die Aufladung des Metalls nachweisen, und zwar rufen harte Röntgenstrahlen ein höheres Aufladepotential — entsprechend schnelleren Elektronen — hervor als weiche [Hahn 20], ferner ist nach Hahn bei verschiedenen Metallen dies Aufladepotential unter sonst gleichen Bedingungen um so höher, je größer das Atomgewicht und je elektronegativer das Metall ist (vgl. beim lichtelektrischen Effekt E. Ladenburgs Versuche [60], S. 441).

Die Menge der von Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen ist ihrer Intensität proportional (von Holtsmark [6] vermutet, von Hahn [20] aus der dem Quadrat der Entfernung

---

1) Hierauf wird im theoretischen Schlußteil näher eingegangen werden (vgl. S. 483).
2) A. Righi, Rend. R. Acc. dei Lincei (5a) **5**, [1] 142, 1896.
3) J. Borgmann u. L. Gerchun, C. R. **122**, 378, 1896.
4) L. Benoist u. D. Hurmuzescu, C. R. **122**, 779, 1896.
5) G. M. Minchin, The Electrician **36**, 36, 1896.
6) E. Perrin, Eclair. Electr. **7**, 545, 1896.

von der Röntgenröhre umgekehrt proportionalen Wirkung erschlossen, von E. Angerer [22] durch exakte Versuche bewiesen; vgl. a. P. D. Innes [66] und J. Laub [86]). Folgende Kurven (Fig. 10 u. 11), die der Arbeit Angerers entnommen sind, zeigen bei verschiedener Härte der Röntgenstrahlen das Verhältnis der Röntgenstrahlenenergie (in mg cal/sec, bolometrisch gemessen) und der durch diese Röntgenstrahlen an einer Platinplatte im Vakuum erzeugten Elektrizitätsmengen (gemessen in Grammbelastung eines Curieschen

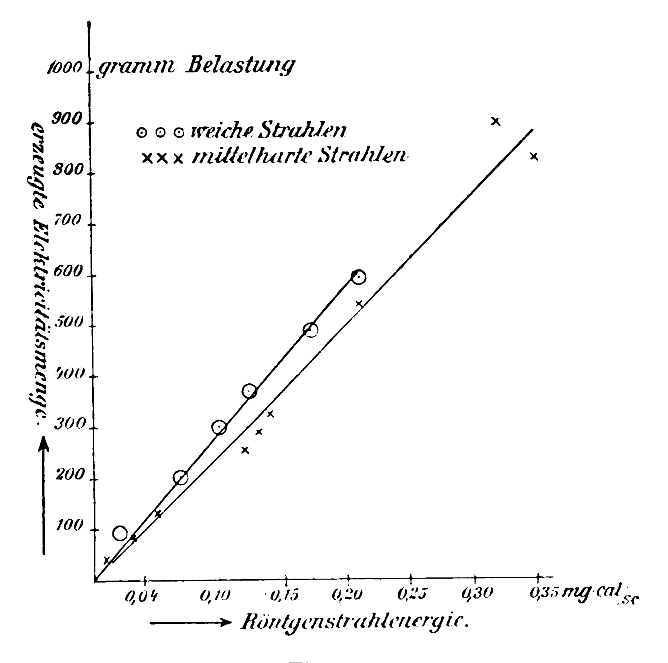


Fig. 10.

piezoelektrischen Quarzes; der Quarz wurde so stark belastet, daß die erzeugte negative Elektrizität die durch Elektronenemission hervorgerufene positive Elektrizität auf der Platinplatte äquilibrierte).

Diese Proportionalität besteht bei verschiedener Härte der Röhre; die Kurven der Fig. 10 sind mit weichen (⊙) und mittelharten Strahlen, die der Fig. 11 mit harten (+) Strahlen erhalten. Da sie fast identisch sind, kann man aus ihnen folgern, daß die Menge der erzeugten Elektronen, bezogen auf gleiche Röntgenstrahlenenergie, so gut wie unabhängig von der Härte der Strahlen ist. Die Bestim-

mung der Menge der durch Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen liefert also ein (relatives) Maß der Energie der Röntgenstrahlen, und so kann man mithin z. B. das interessante Verhältnis der Energie der Röntgenstrahlen zur Energie der sie erzeugenden Kathodenstrahlen unter verschiedenen Erregungsbedingungen messen [W. Seitz 37, Edna Carter 40].

Was nun die Geschwindigkeit dieser „sekundären Kathodenstrahlen" betrifft und ihre Abhängigkeit von der Art der Röntgenstrahlen und der Natur der Substanz, an der sie erzeugt sind, so haben die drei Arbeiten von Bestelmeyer [55], Innes [66] und Laub [86] unabhängig voneinander und nach drei verschiedenen Methoden im wesentlichen dieselben Resultate betreffs jener Fragen geliefert. Diese sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

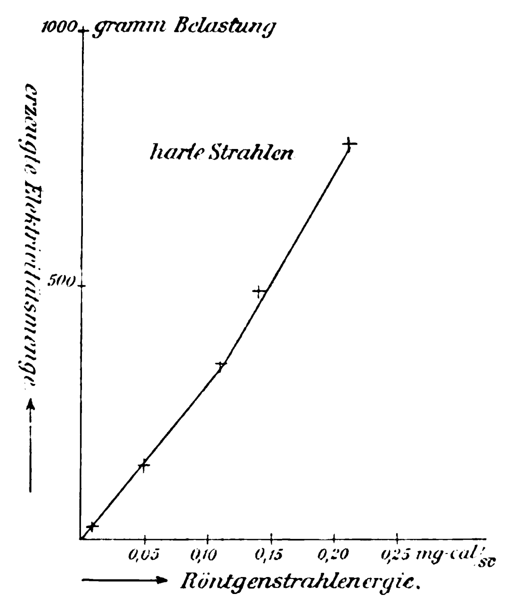


Fig. 11.

Die Geschwindigkeit der durch Röntgenstrahlen erzeugten (sekundären) Elektronen ist unabhängig von der Intensität der (primären) Röntgenstrahlen, abhängig dagegen von der Härte in dem Sinne, daß die Elektronen um so schneller sind, je härter die Röntgenstrahlen (vgl. bereits oben R. v. Lieben [7], ferner K. Hahn [20] und C. D. Cooksey [49]).

Dieses wichtige Ergebnis erinnert an die früher besprochenen von Lenard und von E. Ladenburg beim lichtelektrischen Effekt gefundenen Tatsachen: daß die Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen unabhängig von der Intensität des wirkenden Lichtes ist und mit Abnahme der Wellenlänge wächst — härteren Röntgenstrahlen kommt ja nach der Impulstheorie eine kleinere Impulsbreite zu, und Impulsbreite eines Röntgenstrahlimpulses entspricht in gewissem Sinne[1]) der Wellenlänge eines Lichtstrahls (vgl. theor. Teil, S. 483).

Die Natur des Metalls schließlich, an dem die sekundären Elektronen entstehen, erweist sich als fast ohne Einfluß auf die Geschwindigkeit der Elektronen.

Dies zeigt folgende Tabelle. Sie enthält die von Innes [66] photographisch im Vakuum an verschiedenen Metallen durch magnetische Ablenkung gemessene[2]) Maximalgeschwindigkeit[3]) v_m der sekundären Elektronen, und zwar bei verschiedener Härte der Röntgenröhre, die durch Längenmessung (in cm) einer parallelen Funkenstrecke[4]) charakterisiert ist.

Tabelle V.

Metall	Atomgew.	Härte	$v_m \times 10^{-9}$	Härte	$v_m \times 10^{-9}$
Blei	207	5,3 cm	7,7	16,0 cm	8,3
Gold	197	3,5 „	7,5	15,0 „	8,1
Platin . . .	195	3,4 „	7,4	14,0 „	8,0
Silber. . . .	108	4,0 „	7,2	19,0 „	8,0
Zink	65,4	3,9 „	6,4	—	—

Innes selbst schließt aus diesen Versuchen auf eine Abnahme der Maximalgeschwindigkeit mit abnehmendem Atomgewicht; demgegenüber findet Laub [86] an Aluminium eine etwas größere Maximalgeschwindigkeit als an Platin, so daß es dem Referenten berechtigt erscheint, in erster Annäherung jedenfalls die Geschwindigkeit der erzeugten Elektronen als unabhängig von der Natur des Metalles, an dem sie erzeugt sind, anzusehen (vgl. theoretischen Teil, S. 481, 484). Übrigens erklärt Kleeman [91a] die von Innes gefundene verschiedene Größe

1) Vgl. A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. 1, 105, 1899 usw.

2) Wobei e/m konstant $= 1{,}7 \cdot 10^7$ angenommen wurde; die Variation von e/m mit der Geschwindigkeit (s. w. u.) lag innerhalb der Versuchsfehler.

3) Diese Werte sind nach Angabe des Verf. die sichersten, da sie auf der Photographie einen scharfen Rand hervorriefen.

4) Zwischen Messingkugeln von 1,5 cm Durchmesser.

der Maximalgeschwindigkeit durch die selektive Absorption des betreffenden Metalles bezüglich der auffallenden Röntgenstrahlen: je nach der Impulsbreite, die ein Metall am meisten absorbiert, müßten auch die erzeugten Kathodenstrahlen verschiedene Geschwindigkeit besitzen.

Die Menge der erzeugten Elektronen ist nach Laub ferner unabhängig von der Politur des Metalles, dagegen um so größer, je schiefer die Röntgenstrahlen auf das Metall auffallen (ebenso wie die von Kathodenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen) — senkrecht auffallende Röntgenstrahlen dringen offenbar tiefer in das Metall als schräge, mithin werden die durch Absorption der Röntgenstrahlen entstehenden Elektronen im ersten Falle in größerer Menge als im zweiten absorbiert[1]). Schließlich zeigen diese sekundären Elektronen ebenso wie die lichtelektrischen Elektronen Ermüdungserscheinungen [L. T. More 45], wenigstens konnten diese an Eisen, Blei, Nickel und Zink nachgewiesen werden, an Kupfer und Aluminium nicht. More erklärt sie ebenso wie bei den lichtelektrischen Elektronen (s. o. S. 456 ff.) durch die den Metallplatten unmittelbar anliegenden Gasschichten, in denen die erzeugten Elektronen absorbiert werden.

Das schon von Dorn (s. o.) gefundene „Geschwindigkeitsspektrum" wurde auch von Bestelmeyer, Innes und Laub konstatiert. Die beobachteten Geschwindigkeiten liegen zwischen $^1/_3$ und $^1/_6$ Lichtgeschwindigkeit.

Die spezifische Ladung kann also nicht für die verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten dieselbe sein, sondern muß die von der Theorie geforderte, von Kaufmann an β-Strahlen zuerst nachgewiesene Abhängigkeit von der Geschwindigkeit zeigen. Dies haben in der Tat die Bestelmeyerschen Versuche ergeben, bei denen photographisch im Vakuum die Ablenkung der Elektronen im gekreuzten elektrischen und magnetischen Felde gemessen wurde. Die von Bestelmeyer gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten, in der β als Quotient $\frac{\text{Elektronengeschwindigkeit}}{\text{Lichtgeschwindigkeit}}$ definiert ist.

Tabelle VI.

β	e/m
0,195	$1{,}697 \cdot 10^7$
0,247	1,678
0,322	1,643
0,327	1,641

1) Über die Absorbierbarkeit der an verschiedenen Metallen erzeugten sekundären Elektronen vgl. C. D. Cooksey [49].

Auf $\beta = 0$ extrapoliert ergibt sich

$$e/m = 1{,}72 \cdot 10^7 \text{ C.G.S.}$$

gegenüber dem Kaufmann-Simonschen Wert $1{,}88 \cdot 10^7$ und dem Werte $1{,}2 \cdot 10^7$ bei lichtelektrischen Elektronen (s. o.). Der neueste von J. Classen[1]) an Kathodenstrahlen gefundene Wert beträgt

$$e/m = 1{,}77 \cdot 10^7.$$

Die nach der Theorie des starren Elektrons aus den beobachteten Geschwindigkeiten berechneten Werte von e/m unterscheiden sich von den entsprechenden nach der Relativitätstheorie berechneten nur um etwa 4 $^0/_{00}$, und um etwa gleichviel weichen beide von den gemessenen Werten der spezifischen Ladung (vgl. Tabelle VI) ab, während deren Genauigkeit nach Angabe des Verf. etwa 1—2 Proz. beträgt. Diese Versuche liefern also noch keinen Entscheid zwischen den beiden Theorien[2]).

Analog den Röntgenstrahlen erzeugen auch die γ-Strahlen radioaktiver Substanzen beim Auftreffen auf ein Metall sekundäre Kathodenstrahlen. Die zurzeit über diese Erscheinungen vorliegenden Experimente [Eve 10a, Mc Clelland 14a, Bragg und Madsen 87a, Kleeman 91a] zeigen, daß die Eigenschaften dieser sekundären Kathodenstrahlen im wesentlichen dieselben sind wie die der von Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen. Ihre Geschwindigkeit und ihr Durchdringungsvermögen wachsen mit dem Durchdringungsvermögen der γ-Strahlen, von denen sie erzeugt sind; sie sind aber ziemlich unabhängig von der Natur und dem Zustande der Metalle, an denen sie entstehen, besonders diejenigen Strahlen, die von der Eintrittsstelle in das Metall ausgehen [Kleeman 91a]. Der absolute Wert ihrer Geschwindigkeit ist von derselben Größenordnung wie die Geschwindigkeit der β-Strahlen der betreffenden radioaktiven Präparate.

D. Theoretische Vorstellungen und Schluß.

Die Mechanik der lichtelektrischen Erscheinungen blieb dem Verständnis verschlossen, bis im Jahre 1899 die Entdeckung der Elektronenemission eines bestrahlten Metalls die Grundlage für eine Theorie dieser Erscheinungen lieferte. Wie wir im Laufe des vorliegenden Berichts gesehen haben, ist eine Elektronenemission nun auch bei sehr

1) J. Classen, Phys. Ztschr. 9, 762, 1908.

2) Vgl. dagegen A. H. Bucherer, Die experimentelle Bestätigung des Relativitätsprinzips, Ann. d. Phys. (4) 28, 513, 1908, und E. Hupka [100], dieses Referat S. 451.

vielen nichtmetallischen, festen und flüssigen Substanzen als primärer Vorgang des lichtelektrischen Effektes nachgewiesen, und es steht fest, daß eine Metallplatte auch unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen Elektronen aussendet.

Infolgedessen erhebt sich jetzt wiederum die Frage, wie diese Elektronenemission zustande kommt, und wenn wir daran gehen wollen, diese Frage zu beantworten, so müssen wir vor allem folgender grundlegenden Tatsachen Rechnung tragen, die zum Teil erst in den letzten Jahren gefunden worden sind:

Die Menge der emittierten Elektronen ist proportional der Intensität der wirkenden Strahlung, ihre Geschwindigkeit ist unabhängig von der Intensität, nimmt aber mit abnehmender Wellenlänge der wirksamen Strahlung zu; sowohl Menge wie Geschwindigkeit werden durch Temperaturänderung (zwischen -180^0 und $+800^0$) der bestrahlten Platte oder ihrer Umgebung nicht geändert. —

Letztere Tatsache ist nur für den lichtelektrischen Effekt, die ersten beiden auch für die durch Röntgenstrahlung bewirkte Elektronenemission nachgewiesen.

Zwei prinzipiell voneinander verschiedene Anschauungen zur Erklärung dieser Elektronenemission liegen heute vor:

die Vorstellung von einer auf Resonanzwirkung beruhenden „Auslösung" der Elektronen durch die Strahlung, bei der die Elektronenenergie vor dem Auffallen der Strahlung bereits im Atom vorhanden ist, und die Lichtquantenhypothese, bei der die Elektronenenergie der wirkenden Strahlung entstammt.

Den Begriff der „Auslösung" der Elektronen hat Lenard[1]) [S. B. 134] eingeführt. Nach seiner Ansicht ist der lichtelektrische Vorgang ein Resonanzphänomen, indem unter dem Einfluß der periodischen Kraft des Lichtstrahls einzelne an das Atom gebundene Elektronen („Quanten negativer Elektrizität") in Mitschwingen geraten und, zum Teil wenigstens, mit Überwindung der sie bindenden Kräfte das Atom verlassen[2]). Aber die einfachste Annahme, daß die bindenden Kräfte von der Zeit unabhängig und derart sind, daß „lineare Lichtschwingungen auch lineare Resonanz-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8, 169 ff., 1902.

2) Nach E. Rieckes Ansicht („Die jetzigen Anschauungen über das Wesen des metallischen Zustandes", Phys. Ztschr. **10**, 508, 1909) verläßt nur ein Teil der so losgelösten Elektronen das Metall, die übrigen bleiben im Innern des Metalles und füllen als freie Elektronen die Zwischenräume zwischen den Metallatomen.

schwingungen erregen" [1]), würde nach Lenard zur Erklärung der vorangestellten Tatsachen nicht genügen, da dann das Elektron mit dem Überschuß von Energie das Atom verlassen würde, der innerhalb der letzten halben bzw. ganzen Resonanzschwingung erworben ist, also vom Licht herrührt, und dieser müßte mit der Lichtenergie steigen. Wenn man also nicht kompliziertere Bewegungsbedingungen in den inneren Teilen des Körpers annehmen will, schließt Lenard, so muß man sich vorstellen, daß die Anfangsgeschwindigkeit überhaupt nicht der Lichtenergie entstammt, sondern Bewegungen, die die Elektronen schon vor der Belichtung besaßen, so daß die Resonanzbewegungen nur eine auslösende Rolle spielen, oder, wie sich Elster und Geitel [97] ausdrücken, daß es sich hier, wie bei radioaktiven Vorgängen, um einen explosionsartigen Prozeß handelt und im Atom nur die Auslösung des Prozesses durch Aufnahme eines Bruchteils der Lichtenergie erfolgt. Man kann sich diesen Vorgang wohl so vorstellen, daß die Schwingungsamplitude und damit die Energie der Elektronen, deren Periode mit der des auffallenden Lichtes übereinstimmt, durch Resonanz so lange vergrößert wird, bis die die Elektronen an den Atomverband bindenden Kräfte nicht mehr ausreichen, das Elektron zu halten, so daß dieses mit seiner momentanen Energie fortfliegt; Voraussetzung wäre dazu, daß die Kraft, die zwischen Elektron und Atom wirkt, in einer gewissen Entfernung vom Atom eine abstoßende wird, wie es z. B. das Atommodell von Boscovich (J. J. Thomson, The corpuscular theory of matter, p. 160, 1907) voraussetzt. Die Elektronenenergie hängt dann also im wesentlichen nicht ab von der Energie des wirkenden Lichtes, sondern von der Größe der Atomkräfte, wenn auch ein kleiner Teil der Elektronenenergie aus der Lichtenergie stammen kann.

Mit dieser Vorstellung der Resonanz harmonieren aufs beste die von Ladenburg und Markau [82] erhaltenen Resultate, daß einem engen Wellenlängenbezirk auch nur ein enger Geschwindigkeitsbereich entspricht. Wenn wir ferner die obengenannten bindenden Kräfte im Atom als unabhängig von der Temperatur ansehen, ist auch die Temperaturunabhängigkeit des lichtelektrischen Effektes erklärt [2]). Die

---

1) Entsprechend den Kräften, die Helmholtz in seiner elektromagnetischen Dispersionstheorie voraussetzt.

2) Lienhop [39] nimmt dagegen zur Erklärung dieser Temperaturunabhängigkeit an, daß die lichtelektrisch wirksamen Elektronen überhaupt thermisch nicht beeinflußbar sind; sie sollen auch nicht identisch sein mit den Valenzelektronen, den Emissionszentren der thermisch erregbaren Serienlinien, vielmehr, da der lichtelektrische Effekt auf eine starke Ab-

Proportionalität zwischen der Menge der emittierten Elektronen und der Intensität des wirkenden Lichtes scheint freilich bei dieser Auffassung eines durch Auslösung bewirkten resonanzartigen Vorganges ohne neue Hypothesen kaum zu verstehen zu sein [vgl. Elster und Geitel 97]. Unbefriedigend erscheint auch die dabei notwendige Vorstellung, daß im Atom stets alle möglichen Elektronengeschwindigkeiten, kontinuierlich ineinander übergehend, vorhanden sind, deren Größe einerseits „wenige Volt" beträgt und andrerseits gegen „30000 Volt", wenigstens wenn man die durch Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen auf die gleiche Weise erklären will.

Andrerseits finden alle bisher beobachteten Tatsachen der Elektronenemission ohne weitere Schwierigkeiten ihre Erklärung auf Grund der Lichtquantenhypothese. Diese geht aus von der durch Planck [4] zur Ableitung der Strahlungsgesetze des schwarzen Körpers eingeführten Annahme, daß die Energie U_n einer großen Zahl n gleichbeschaffener Resonatoren, die sich in einem stationären Strahlungsfelde (in dynamischem Gleichgewicht) weit genug voneinander entfernt befinden, um sich gegenseitig nicht zu beeinflussen, daß diese Größe U_n nicht eine stetige, unbeschränkt teilbare, sondern eine aus einer ganzen Zahl von endlich gleichen Teilen zusammengesetzte Größe ist. Planck nennt einen solchen Teil ein Energieelement ε und findet für die Größe von ε den Wert

$$\varepsilon = h\,N,$$

wobei N die Schwingungszahl und $h = 6{,}548 \cdot 10^{-27}$ erg·sec ist.

Diese Hypothese ist von Einstein [15, 31, 90] im Jahre 1905 auf die Natur der Strahlung selbst ausgedehnt worden, so daß sie in der neuen Form von der von Planck aufgestellten Theorie der schwarzen Strahlung bis zu einem gewissen Grade unabhängig ist. Einstein zeigt nämlich [15], daß sich monochromatische Strahlung von kleiner Dichte, die dem Wienschen Strahlungsgesetz genügt („Wiensche Strahlung", für die das Produkt $\lambda T < 3000$, λ in μ gemessen, T absolute Temperatur), bezüglich ihrer Abhängigkeit vom Volumen so verhält, als ob sie aus Energie- oder Lichtquanten von der Größe hN bestünde[1]). Zu einer derartigen Auffassung von der Konstitution der Strahlung kommt Einstein auch noch auf zwei anderen, von dieser Betrach-

sorptionsfähigkeit im Ultraviolett schließen läßt, sollen die lichtelektrischen Elektronen diejenigen sein, denen im Atom die außer den Serien liegenden, meist sehr schnellen ultravioletten Eigenschwingungen zugehören (vgl. a. P. Lenard, S. B. 134).

1) Vgl. dagegen M. Reinganum [102].

tung unabhängigen Wegen [90] — Untersuchung der Schwankungen der Energieverteilung und der Schwankungen des Strahlungsdruckes innerhalb eines wärmeundurchlässigen Hohlraumes —, wobei hervorzuheben ist, daß „die betreffenden Überlegungen keineswegs ihren Wert verlieren würden, falls sich die Plancksche Formel noch als ungültig erweisen sollte; gerade der von der Erfahrung genügend bestätigte Teil der Planckschen Formel (das Wiensche Strahlungsgesetz) ist es, welcher zur Lichtquantentheorie führt". Einstein macht also über die Natur der Strahlung die allgemeine Annahme, daß „bei Ausbreitung eines von einem Punkte ausgehenden Lichtstrahls die Energie nicht kontinuierlich auf größer und größer werdende Räume verteilt ist, sondern daß dieselbe bestehe aus einer endlichen Zahl von im Raume lokalisierten Energiequanten, welche sich bewegen, ohne sich zu teilen, und nur als Ganzes absorbiert und erzeugt werden können." Und auf Grund dieser Annahme sucht Einstein [15, 31, 90] Beobachtungen aus verschiedenen Teilen der Physik, wie die Photolumineszenz, den lichtelektrischen Effekt, die Gasionisation durch ultraviolettes Licht, die Theorie der spezifischen Wärme, allgemein die die Erzeugung bzw. die Verwandlung des Lichtes betreffenden Erscheinungsgruppen besser verständlich zu machen.

Auf Grund einer ähnlichen Anschauung von der Struktur des Lichtes sucht J. J. Thomson [70][1]) die merkwürdige Tatsache zu erklären, daß selbst bei der starken Ionisation eines Gases durch Röntgenstrahlen (oder ultraviolettes Licht) das Verhältnis der freien Ionen zur Zahl der Gasmoleküle kleiner als $1:10^{12}$ ist; er denkt sich „die Lichtenergie räumlich nicht stetig verteilt durch den Querschnitt eines Strahlenbündels strömen, sondern auf voneinander getrennte Linien, die schwingenden elektrischen Kraftlinien angewiesen" (vgl. Elster u. Geitel 97]. In der Tat würde diese Vorstellung, daß die Front eines Röntgenimpulses oder einer ultravioletten Lichtquelle vergleichbar ist einer Zahl „heller Flecke auf dunklem Grunde" und daß ihre Energie auf die Gasmoleküle wirkt, als ob sie aus einzelnen, unabhängig voneinander wirkenden Quanten („units, bundles") bestehe, diese Vorstellung würde, meint J. J. Thomson, jene außerordentlich geringe Ionisation erklären [2]). Und zwar müßten dann nach Thomsons

1) Vgl. auch Thomson, „Cond. of el. thr. gases", S. 297; Manchester University Lectures 8, 17, 1908; Phys. Ztschr. 9, 548, 1908; schließlich die „Adress to the Brit. Ass. for the Adv. of science, Winnipeg 1909".

2) G. J. Taylor [104] hat kürzlich von Versuchen berichtet, in denen er die Wirkung der Quanten bei Beugungserscheinungen nachweisen wollte,

Rechnung pro Sekunde $3 \cdot 10^7$ „units“ den Quadratzentimeter passieren, falls Licht, das noch gerade sichtbar ist, wirksam wäre. Aus der Einsteinschen Lichtquantenhypothese folgt, daß grünes Licht dieser Intensität (10^{-4} erg pro Flächeneinheit) $2,5 \cdot 10^7$ Lichtquanten enthält, also eine Zahl derselben Größenordnung[1]). Mit Hilfe dieser Vorstellung sucht Thomson auch die anscheinend genaue Proportionalität zwischen der Menge der in Freiheit gesetzten Elektronen und der Intensität der wirkenden Strahlung (vgl. o.) plausibel zu machen. Übrigens hat Thomson diese Ansichten zum ersten Male schon im Jahre 1903 ausgesprochen[2]).

Zur Erklärung der meisten der in Frage stehenden Probleme genügt es, statt die Struktur in die Energie der Strahlung zu verlegen, in scheinbar engerem Anschluß an die ursprüngliche Plancksche Hypothese anzunehmen, daß die Energie eines einzelnen „Resonators“ (als den wir uns z. B. das Elektron vorstellen mögen) durch Emission oder Absorption von Strahlung nur geändert werden kann um ein ganzes Vielfaches eines Lichtquantums ε, und in dieser Form ist die Lichtquantenhypothese besonders von W. Wien [56, 58, 64] und J. Stark [65, 69, 79, 81, 84, 95] weiter angewandt worden auf die Erzeugung der Spektrallinien [58], auf die Elektronenemission unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen [56, 64, 65], auf den Dopplereffekt an Kanalstrahlen [69, 81], auf die zerstäubende Wirkung des Lichtes [84] und auf photochemische Reaktionen [79, 83, 91, 96; vgl. auch J. de Kowalski 85].

Was also nun die Erklärung der durch Licht hervorgerufenen Elektronenemission betrifft, so rührt diese Emission nach der Lichtquantenhypothese [Einstein 15] her von einer wenigstens teilweisen Verwandlung der Energie ε jedes einzelnen Energiequantums, unabhängig von der der andern, in kinetische Elektronenenergie, und so ergibt sich in der Tat die Proportionalität von Strahlungsenergie und Menge der emittierten Elektronen ebenso wie die Unabhängigkeit der Energie (also auch der Geschwindigkeit) der einzelnen emittierten Elek-

und zwar bei Benutzung so geringer Lichtintensität, daß nur wenige jener Quanten auf eine Huygenssche Zone kommen — die Versuche sind jedoch negativ verlaufen.

1) Da diese Quanten sich mit der Geschwindigkeit $3 \cdot 10^{10}$ cm sec bewegen, würde sich in jedem Moment erst in etwa 1000 ccm 1 Lichtquantum befinden.

2) J. J. Thomson, Elektrizität und Materie, 1. Aufl., S. 41, 1903.

tronen von der Strahlungsenergie (obgleich die Elektronenenergie aus der Strahlungsenergie stammt), von dem Polarisationszustande des wirkenden Lichtes und von der Temperatur der bestrahlten Platte.

Die einfachste Annahme ist dabei die, daß ein Lichtquantum seine ganze Energie an ein einziges Elektron abgibt, so daß dieses den Körper mit der Energie

$$\frac{1}{2} m v^2 = h N - P$$

verläßt[1]), wobei h und N die oben angegebene Bedeutung haben (s. S. 478) und P die Arbeit ist, die das Elektron beim Verlassen des Körpers zu leisten hat [Einstein 15]. In dieser einfachsten Form verlangt also die Einsteinsche Lichtquantenhypothese, daß v^2 oder das dieser Größe proportionale Potential V (vgl. S. 434), das gerade imstande ist, einen Elektrizitätsverlust des Körpers zu verhindern, als Funktion der Frequenz des wirkenden Lichtes dargestellt eine Grade ist, deren Neigung unabhängig von der bestrahlten Substanz sein soll.

Die bisher über diese Frage angestellten Versuche von E. Ladenburg [60], E. Ladenburg und K. Markau [82] und von A.W. Hull [98] sind, wie wir gesehen haben (s. S. 438 ff.), mit einer Gleichung der obigen Form vereinbar, — allerdings mit etwa gleicher Genauigkeit darstellbar durch eine Gleichung der Form

$$N = a v,$$

die nur eine Konstante a enthält. Doch zeigen die Ladenburgschen Versuche einen deutlichen Materialeinfluß — indem die betreffenden geraden Linien (s. o.) für verschiedene Substanzen verschiedene Neigung besitzen —, der bisher durch die Lichtquantenhypothese noch keine befriedigende Erklärung gefunden hat [s. Stark 81]. Dagegen ist der nach der Lichtquantenhypothese aus obiger Gleichung berechnete absolute Wert der Elektronengeschwindigkeit, wenigstens der Größenordnung nach, in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen: setzen wir in dieser Gleichung $P = 0$, so erhalten wir für $N = 1{,}5 \cdot 10^{15}$, d. h. Licht von 200 $\mu\mu$ Wellenlänge, für die Größe des „Aufladepotentials" V den Wert 6,3 Volt[2]); Ladenburgs Versuche (s. o. S. 439) ergaben

1) Messen wir die Elektronengeschwindigkeiten wie bisher in Volt und drücken auch P in Volt aus, so lautet diese Gleichung

$$V e = 300\, h N - P e,$$

wobei $e = 4{,}69 \cdot 10^{-10}$ die in elektrostatischen C.G.S.-Einheiten gemessene Ladung eines Elektrons ist.

2) Benutzen wir den aus der Fig. 2 der Ladenburgschen Versuche folgenden Wert $P = + 2{,}5$ Volt, so resultiert $V = 8{,}5$ Volt.

für Licht dieser Wellenlänge an Platin ein Potential von rund 2 Volt.

Eine weitere lichtelektrisch wichtige Beziehung läßt sich aus der Lichtquantenhypothese ableiten, nämlich die zwischen Volta-Effekt und lichtelektrischer Empfindlichkeit [Einstein 31]. Ist V die Potentialdifferenz eines Metalles gegen ein Gas entsprechend der ausgebildeten Doppelschicht, so ist zur Entfernung der Elektrizitätsmenge e eines Elektrons die Arbeit Ve aufzuwenden. Je größer V, d. h. je weniger elektropositiv das Metall ist, um so mehr Energie ist für die lichtelektrische Zerstreuung (Hallwachseffekt) nötig, um so weniger empfindlich ist das Metall. Nach der Lichtquantenhypothese nun wird eine Lichtart nur dann imstande sein, Elektronen aus dem Metall zu entfernen, wenn das betreffende „Lichtquant“ mindestens den Wert Ve besitzt. Wenn wir also annehmen, daß, sobald die Energie des Lichtquants Ve übertrifft (abgesehen von der thermischen Energie des Elektrons), ein Teil der absorbierenden Elektronen das Metall verlassen kann, so wird die kleinste wirksame Lichtfrequenz definiert sein durch die Gleichung

$$Ve = hN.$$

Ist V_{12} die Voltasche Spannungsdifferenz zweier Metalle, N_1 bzw. N_2 je die kleinste wirksame Frequenz, so folgt

$$V_{12} = \frac{h}{e}(N_2 - N_1) = 4{,}2 \cdot 10^{-15} (N_2 - N_1) \text{ (Volt)},$$

d. h. je stärker elektropositiv ein Metall ist, um so kleiner ist die unterste wirksame Lichtfrequenz (um so größer die wirksame Wellenlänge). In der Tat ist es eine bekannte Tatsache, daß die stark elektropositiven Alkalimetalle schon bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht den lichtelektrischen Effekt zeigen, ja nach neueren Versuchen von E. Müller [88] sogar bei den äußersten roten, gerade nicht mehr sichtbaren Strahlen. Schlüsse betreffs der quantitativen Gültigkeit sind dagegen aus den bis jetzt vorliegenden Messungen über die Abhängigkeit der Empfindlichkeit der Metalle von der Wellenlänge (vgl. S. 448 ff.) nicht zu ziehen, da diese Versuche nur auf die gleiche auffallende und nicht auf die gleiche absorbierte Lichtenergie berechnet sind und da außerdem der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit, die eine wesentliche Rolle spielt, noch nicht genügend studiert ist; schließlich können sich die Versuche auch nur auf die Elektronen beziehen, die die bestrahlte Platte bereits verlassen haben, während die Theorie den Vorgang in dem Metall selbst behandelt. Ferner ermöglicht die Lichtquantenhypothese [Einstein 15, 90] sowohl die Berechnung der Arbeit,

die zur Ionisation eines Moleküls nötig ist, als auch die der Zahl der durch eine bestimmte Energiemenge erzeugten Gasionen. Denn nach dieser Hypothese kann die zur Ionisierung eines Moleküls theoretisch nötige Arbeit J nicht größer sein als die Energie eines wirkenden Lichtquants, so daß sich

$$J \leqq h N$$

ergibt. Wenn andrerseits jedes absorbierte Lichtquant ein Molekül ionisiert, so muß zwischen der absorbierten Lichtmenge E und der Zahl γ der durch dieselbe ionisierten Grammoleküle die Beziehung bestehen:

$$\gamma = \frac{E}{z h N},$$

wobei z die Zahl der Moleküle pro Grammolekül ist.

Entsprechend der mehrfach betonten Übereinstimmung der Eigenschaften der lichtelektrischen Elektronen mit den von Röntgenstrahlen erzeugten finden auch diese ohne weiteres ihre „Erklärung" durch die Lichtquantenhypothese [W. Wien 56, 64; Stark 65; Laub 86]. Ebenso wie dort ergibt sich auch hier die Proportionalität von Strahlungsintensität und Elektronenmenge (s. S. 470 ff.), die Unabhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Härte, d. h. Impulsbreite—Wellenlänge der Strahlen und die Zunahme der Maximalgeschwindigkeit mit der Härte. Die quantitative Anwendung der Gleichung [1])

$$\tfrac{1}{2} m v^2 = h N - P = h \frac{c}{\lambda} - P,$$

wobei c Lichtgeschwindigkeit, λ die Wellenlänge bedeutet, führt für $P = 0$ und

$$v = 6 \cdot 10^9 \text{ bis } 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

auf einen Wert von

$$\lambda = 12 \cdot 10^{-9} \text{ bis } 4{,}4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$$

für die Impulsbreite der wirkenden Röntgenstrahlen. Dieser Wert ist von der Größenordnung der aus den Haga-Windschen Beugungsversuchen berechneten Impulsbreiten. Ihre Resultate werden freilich in den Arbeiten von Walter und Pohl [2]) bestritten, die aus ihren vergeblichen Versuchen, Beugung von Röntgenstrahlen zu erhalten, schließen, daß deren Impulsbreite kleiner als 10^{-9} cm ist.

---

1) Allerdings ist zu bedenken, daß Schwingungszahl eines Röntgenimpulses ein etwas problematischer Begriff ist und daß die Identität von Röntgenstrahl- und Lichtgeschwindigkeit heute noch nicht als erwiesen anzusehen ist.

2) B. Walter u. R. Pohl, Ann. d. Phys. (4) 29, 408, 1909.

Die sehr geringen Unterschiede in der Größe der an verschiedenen Metallen beobachteten Maximalgeschwindigkeiten der sekundären Elektronen (vgl. S. 473) ist dagegen wieder in bester Übereinstimmung mit den Konsequenzen der Lichtquantenhypothese.

Wenn also die Einsteinsche Lichtquantenhypothese imstande ist, die bisher bekannten Eigenschaften der lichtelektrischen und der durch Röntgenstrahlen erzeugten Elektronen einheitlich zu erklären, ja wenn diese Hypothese bisher die einzige ist, die die absolute Größe der Geschwindigkeit dieser beiden Elektronenarten verständlich macht, so darf man andererseits doch nicht vergessen, daß dies keine „Erklärung" im gewöhnlichen Sinne ist, da sie die betreffenden Tatsachen nicht auf bekannte Erscheinungen zurückführt. Denn es ist bisher nicht gelungen, die Widersprüche zwischen einer atomistischen Struktur der Strahlung und der heutigen Lichttheorie, die eine kontinuierliche Energieverteilung voraussetzt, zu beseitigen, einer Theorie, deren Gültigkeit für die allein direkt wahrnehmbaren Mittelwerte infolge ihrer trefflichen Übereinstimmung mit den Experimenten nicht bestritten wird.

Jedenfalls aber bedeutet die Lichtquantentheorie für die Experimentalphysik eine sehr aussichtsreiche Arbeitshypothese, und gerade das Gebiet der im vorliegenden Bericht besprochenen Elektronenemission ist zur Prüfung der Konsequenzen dieser Hypothese geeignet. Besonders wünschenswert erscheint deshalb eine exakte Untersuchung der Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Frequenz der wirkenden Strahlung ausgedehnt auf einen möglichst großen Frequenzbereich und auf die verschiedensten Substanzen, und das Studium der durch Strahlung bewirkten Gasionisation. Wichtig ist ferner die Untersuchung der absoluten „lichtelektrischen Empfindlichkeit" einer Substanz unter Berücksichtigung der Menge des absorbierten Lichtes, die Abhängigkeit der Empfindlichkeit bei verschiedenen Metallen von der Wellenlänge der Strahlung mit Bezug auf die Stellung der betreffenden Metalle in der Voltaschen Spannungsreihe und der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit und okkludierter Gase. Unaufgeklärt ist ferner zurzeit noch die Abweichung des absoluten Wertes der spezifischen Ladung langsamer lichtelektrischer Elektronen von der gewöhnlichen Zahl, und von hohem Interesse erscheint schließlich die weitere Untersuchung der erst jüngst aufgefundenen Beziehungen des lichtelektrischen Effektes zu photochemischen Reaktionen und photographischen Problemen, zur Fluoreszenz und zur Phosphoreszenz.

Pontresina, den 31. August 1909.

(Eingegangen 6. September 1909.)

Bericht über die Trägheit der Energie.

Von **F. Hasenöhrl.**

Literatur.

[1]. D. F. Comstock, The Relation of Mass to Energy. Phil. Mag. (6) **15**, 1—21, 1908.
[2]. F. Hasenöhrl, Zur Theorie der Strahlung bewegter Körper. Wien. Ber. **113**, 1039—1055, 1904.
[3]. F. Hasenöhrl, Zur Theorie der Strahlung in bewegten Körpern. Ann. d. Phys. (4) **15**, 344—370, 1904 und **16**, 589—592, 1905.
[4]. F. Hasenöhrl, Zur Thermodynamik bewegter Systeme. Wien. Ber. **116**, 1391—1405, 1907 und **117**, 207—215, 1908.
[5]. K. v. Mosengeil, Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraum. Dissertation. Berlin 1906.
[6]. dasselbe; gekürzter und mit einer Korrektur von M. Planck versehener Abdruck. Ann. der Phys. (4) **22**, 867—904, 1907.
[7]. G. N. Lewis, A Revision of the fundamental Laws of Matter and Energy. Phil. Mag. (6) **16**, 705—717, 1908.
[8]. L. T. More, On Theories of Matter and Mass. Phil. Mag. (6) **18**, 17—26, 1909.
[9]. M. Planck, Bemerkungen zum Prinzip der Aktion und Reaktion in der allgemeinen Dynamik. Ber. d. Deutschen phys. Ges. **6**, 728—732, 1908; Phys. Ztschr. **9**, 828—830, 1908.

Der vorliegende Bericht soll sich mit der Trägheit der Energie beschäftigen, insofern dieselbe nicht aus dem Relativitätsprinzip gefolgert wird. Gerade vom Standpunkte dieses letzteren Prinzips wurde kürzlich mehrmals die Frage nach der Abhängigkeit der trägen Masse vom Energieinhalt behandelt[1]). Doch ist erst vor kurzem in diesem Jahrbuch von berufenster Seite ein Bericht über das Relativitätsprinzip veröffentlicht worden[2]), in welchem auch dieser Gegenstand seine Behandlung findet.

Es soll demnach hier nur davon die Rede sein, wie man vom Standpunkte der eigentlichen Lorentzschen Theorie zum Begriffe der Trägheit der Energie gelangt. Wohl steht das Relativitätsprinzip mit

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **18**, 639—641, 1905; **20**, 627—633, 1906; **23**, 371—384, 1907; M. Planck, Berl. Ber. **1907**, 542—570 und Ann. d. Phys. (4) **26**, 1—34, 1908; G. N. Lewis und R. C. Tolman, The principle of Relativity, and Non-Newtonian Mechanics. Phil. Mag. (6) **18**, 510—523, 1909.

2) A. Einstein, dieses Jahrbuch **4**, 411—462, 1907.

seiner blendenden Eleganz jetzt im Vordergrunde des Interesses der theoretischen Physik; doch soll darum gewiß nicht die Arbeit an der Theorie, die auf der Vorstellung eines ruhenden Äthers beruht, vernachlässigt werden.

Wir behandeln im 1. Kapitel die scheinbare Masse der Hohlraumstrahlung. Der Wert derselben wurde für kleine Werte der Geschwindigkeit zuerst vom Verf. dieses Berichts berechnet [2], [3]. Die höheren Glieder und damit eine exakte Theorie der Dynamik des bewegten Hohlraumes hat K. von Mosengeil in einer außerordentlich verdienstvollen Arbeit [5] angegeben. Im 2. Kapitel soll eine Dynamik bzw. Thermodynamik bewegter Körper aus möglichst allgemeinen Voraussetzungen abgeleitet werden. Wir stützen uns dabei auf eine Arbeit des Verf. [4], und haben dabei die Gelegenheit, manchen Gedanken zu verwerten, der zuerst von Mosengeil und auch von Planck (in der eben zitierten Arbeit) ausgesprochen wurde. Der Vergleich mit der Relativitätstheorie ergibt völlige Übereinstimmung mit derselben. Im 3. Kapitel besprechen wir einige Arbeiten amerikanischer und englischer Forscher; vor allem einen Aufsatz von G. N. Lewis [7].

I. Dynamik des Hohlraumes.

Daß der bewegten Energie eine scheinbare Trägheit zukommt, wurde, wenn wir von der Trägheit der elektrischen Ladung und der damit zusammenhängenden Dynamik des Elektrons absehen, zuerst an dem speziellen Beispiele eines von absolut spiegelnden Wandungen abgeschlossenen, mit Strahlung erfüllten Hohlraumes vom Verf. dieses Berichtes [2], [3] gezeigt. Die dabei verwendete Methode soll nur kurz angedeutet werden, da wir jetzt viel bessere besitzen:

Vor allem hat man sich darüber klar zu werden, in welcher Weise sich die Strahlung im bewegten Hohlraum bezüglich der verschiedenen Richtungen verteilt. Es ist dabei zu beachten, daß von bewegten Flächen, auch wenn sie schwarz sind, nicht die ganze auffallende Energie absorbiert, d. h. in Wärmeinhalt verwandelt wird, daß vielmehr ein Teil der auffallenden Energie sein Äquivalent in der Arbeit des Lichtdrucks an der bewegten Fläche findet. Man definiert als relative Strahlung (vom Verf. wahre relative Strahlung genannt) die Wärmemenge, welche die Einheit einer senkrecht zum (relativen) Strahlengang orientierten schwarzen Fläche in der Zeiteinheit absorbiert. Einer bestimmten (absoluten) Strahlung entsprechen demnach verschiedene Werte der relativen Strahlung, je nach der Geschwindigkeit des Bezugssystems. Für den Wärmetransport zwischen gleichbewegten Kör-

pern, den Wandungen eines bewegten Hohlraumes etwa, ist nur diese (wahre) relative Strahlung maßgebend[1]). Von dieser wahren relativen Strahlung nahm der Verf. an, daß sie nach allen (relativen) Richtungen gleichmäßig verteilt sei. Dann strahlen sich zwei gleichbewegte Flächenelemente gleichviel zu; doch ist diese Annahme nicht nötig, wie Mosengeil später nachwies. Ferner machte der Verf. die Hypothese, daß diese wahre Strahlung im ruhenden und bewegten Hohlraum dieselbe Intensität habe, wenn nur die Temperatur dieselbe bleibt. (Über die Änderung der Temperatur siehe Kapitel II.)

Denkt man sich nun dem bewegten Hohlraume eine plötzliche (eventuell unendlich kleine) Beschleunigung erteilt, so läßt sich rechnerisch verfolgen, was aus der Strahlung wird, die vor der Geschwindigkeitsänderung den Hohlraum erfüllte. Man gelangt so zu dem Resultate, daß zur Änderung der Geschwindigkeit eine Arbeit aufgewendet werden muß. Dies führt sofort zur Aufstellung des Begriffes einer scheinbaren Masse der Hohlraumstrahlung.

Der Verf. berechnete dieselbe zuerst aus der Arbeit, die zu einer plötzlichen Änderung der Geschwindigkeit um einen endlichen Betrag erforderlich ist und erhielt so [2] für die Masse der Hohlraumstrahlung den Wert:

$$m = \frac{8}{3} \frac{1}{c^2} U_0, \tag{1}$$

worin U_0 die Energie des ruhenden Hohlraumes, c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Später [3] wurde dann diese scheinbare Masse aus der Arbeit bei einer unendlich langsamen Beschleunigung berechnet, und nach Korrektur eines Rechenfehlers, zu dessen Auffindung eine Korrespondenz mit Herrn M. Abraham der Anlaß war, der Wert

$$m = \frac{4}{3} \frac{1}{c^2} U_0 \tag{2}$$

gefunden. Beide Ausdrücke gelten nur in erster Annäherung, d. i. mit Vernachlässigung von Größen von der Ordnung β^2. (β ist der Quotient aus der Translationsgeschwindigkeit des Hohlraumes und der Lichtgeschwindigkeit.) Innerhalb dieser Genauigkeitsgrenze braucht nicht unterschieden zu werden, ob die Beschleunigung adiabatisch oder anders vorgenommen wurde, und braucht auch U_0 nicht näher definiert zu werden. Der Unterschied der beiden Werte hat nichts Befremd-

1) Vgl. hierzu etwa den Bericht des Verf. über den Lichtdruck in diesem Jahrbuch 2, 281, § 10, 1905.

liches, da bei der Beschleunigung eines Elektrons die Sache ganz ähnlich ist. Der Begriff der Masse ist aber wohl auf quasistationäre Vorgänge zu beschränken; daher ist der Wert (2) als der richtige anzusehen. Wir werden uns übrigens in Kapitel II überzeugen, daß das Verhältnis der beiden Werte 2 : 1 aus einem allgemeinen Satze folgt.

Der Verf. machte dazu [2] folgende Bemerkung: „Da nun der Wärmeinhalt jedes Körpers zum Teil aus Strahlungsenergie besteht, muß auch jeder Körper eine solche scheinbare, von der Temperatur abhängige Masse besitzen, die sich zur Masse in gewöhnlichem Sinne addiert."

Hr. Abraham teilte in der eben erwähnten Korrespondenz dem Verf. ferner eine bedeutende Vereinfachung der Berechnung mit, indem er die Bewegungsgröße der gesamten Hohlraumstrahlung als Ganzes in Rechnung zog [3] und wies darauf hin[1]), daß falls die Lorentz-Kontraktion nicht angenommen wird, die (wahre) relative Strahlung nicht nach allen Richtungen gleichmäßig verteilt sei. Der Verf. stellte sich allerdings auf den Standpunkt der Kontraktionshypothese; doch wurde dieselbe erst in einem späteren Kapitel eingeführt, so daß die Annahme von der Isotropie der (wahren) relativen Strahlung (in den höheren Gliedern) als unrichtig gelten muß, was später durch v. Mosengeil hervorgehoben wurde. Es konnte dies jedoch nur von Einfluß auf die höheren Glieder im Resultate sein, und da die Annahme von der Unabhängigkeit der (wahren) Strahlung von der Bewegung (gleichfalls in den höheren Gliedern) hypothetisch war[2]), konnten dieselben schon aus diesem Grunde nicht berechnet werden und der Verf. begnügte sich mit einem kurzen Hinweis[3]), daß das von der Geschwindigkeit unabhängige Glied der scheinbaren Masse dadurch nicht geändert werde, ob man die Lorentz-Kontraktion annimmt oder nicht.

Erst K. v. Mosengeil [5] ist es gelungen, die eben erwähnten Schwierigkeiten zu überwinden und so eine ganz exakte Theorie des bewegten Hohlraumes zu geben.

Er betrachtet zuerst die Verteilung der Strahlungsenergie bezüglich der verschiedenen Richtungen. Damit die Strahlung der Bedingung des stabilen Gleichgewichts genüge, darf sie durch einen in den Hohlraum gebrachten, beliebig orientierten (mitbewegten) Spiegel nicht ge-

1) In einem Briefe vom 8. Januar 1905.

2) Vgl. den bereits zitierten Bericht d. Verf. Dieses Jahrbuch **2**, 284, 1905.

3) [3]. Ann. d. Phys. (4) **15**, 370, 1904.

ändert werden. Die Gesetze der Reflexion an einem bewegten Spiegel benützend, gelang es v. Mosengeil auf diesem Wege ein relativ einfaches Gesetz zu finden. Dasselbe ließ sich auch aus den Transformationsgleichungen der Relativitätstheorie gewinnen[1]), welche einfachere Methode wir hier mitteilen.

Betrachten wir den Vorgang im bewegten, oder vielmehr im gestrichenen System und sei i' die Strahlungsintensität, wie sie von diesem System aus beobachtet wird. i' muß von der Richtung unabhängig sein. Seien ϑ' und φ' Polarwinkel mit der Bewegungsrichtung als Achse. Betrachten wir die Strahlung $i' \sin\vartheta' d\vartheta' d\varphi'$. Im ruhenden System entspricht ihr[2])

$$i \sin\vartheta \sin\vartheta d\varphi = i' \sin\vartheta' d\vartheta' d\varphi' \left(\frac{1-\beta\cos\vartheta}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)^2.$$

Da

$$\cos\vartheta' = \frac{\cos\vartheta - \beta}{1-\beta\cos\vartheta}; \quad \varphi = \varphi'$$

ist, ergibt die obige Gleichung nach Ausführung der Differentiation:

$$i = i' \frac{(1-\beta^2)^2}{(1-\beta\cos\vartheta)^4},$$

oder, wenn wir an Stelle der Konstanten i' die Größe $i\left(\frac{\pi}{2}\right) = i$ für $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ einführen:

$$i = \frac{i\left(\frac{\pi}{2}\right)}{(1-\beta\cos\vartheta)^4}.$$

Die vom Verf. wahre relative Strahlung genannte Größe ist:

$$i_w = i(1+\beta^2-2\beta\cos\vartheta)^2 = i\left(\frac{\pi}{2}\right)\cdot\left(\frac{1+\beta^2-2\beta\cos\vartheta}{1+\beta^2\cos^2\vartheta-2\beta\cos\vartheta}\right)^2.$$

Sie zeigt demnach eine Abhängigkeit von der Richtung; aber natürlich nur in den Gliedern von der Größenordnung β^2 aufwärts.

Die betrachtete „absolute" Strahlung $i \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ trägt nun die Bewegungsgröße $\frac{1}{c^2} i \sin\vartheta d\vartheta d\varphi$ mit sich; die Komponente der Bewegungsgröße in die Bewegungsrichtung erhält man durch Multiplikation

1) Es handelt sich hier nicht um eine Anwendung des eigentlichen Relativitätsprinzips. Da wir hier bloß Vorgänge im reinen Äther betrachten, brauchen wir den Boden der Lorentzschen Theorie nicht zu verlassen.

2) Vgl. A. Einstein, dieses Jahrbuch 4, 431 Gl. (10) bzw. 424, Gl. (4). Dort steht an Stelle von ϑ und β — φ bzw. v/c. —

mit $\cos\vartheta$. Demnach ist die gesamte Bewegungsgröße des Hohlraumes (dieselbe hat natürlich dieselbe Richtung wie die Bewegung):

$$\mathfrak{G} = \frac{v}{c^2}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta\, i \cos\vartheta = \frac{2\pi v}{c^2}\, i\left(\frac{\pi}{2}\right)\int\limits_0^{\pi} \frac{\sin\vartheta \cos\vartheta\, d\vartheta}{(1-\beta\cos\vartheta)^4},$$

wo v das Volumen des Hohlraumes ist, oder

$$\mathfrak{G} = \frac{16}{3}\pi v \frac{i\left(\frac{\pi}{2}\right)}{c^2} \frac{\beta}{(1-\beta^2)^3}. \tag{3}$$

Für die Energie der Hohlraumstrahlung ergibt sich:

$$U = \frac{v}{c}\int\limits_0^{2\pi} d\varphi \int\limits_0^{\pi} d\vartheta \sin\vartheta\, i = \frac{2\pi v}{c}\, i\left(\frac{\pi}{2}\right)\int\limits_0^{\pi} \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{(1-\beta\cos\vartheta)^4}$$

oder

$$U = \frac{4\pi v}{c}\, i\left(\frac{\pi}{2}\right)\frac{1+\frac{1}{3}\beta^2}{(1-\beta^2)^3}. \tag{4}$$

Eine einfache Überlegung führt v. Mosengeil zur Bestimmung der Größe $i\left(\frac{\pi}{2}\right)$ als Funktion der Geschwindigkeit und der Strahlungsintensität i_0 des ruhenden Hohlraumes, wenn die Geschwindigkeitsänderung „adiabatisch“ und reversibel vor sich geht, d. h. der Hohlraum, während er vom Zustand der Ruhe auf die Geschwindigkeit βc gebracht wurde, stets von absolut spiegelnden Wänden umgeben war.

Es ist die zur Beschleunigung nötige Kraft:

$$\mathfrak{P} = \frac{d\mathfrak{G}}{dt} = \frac{d\mathfrak{G}}{d\beta}\cdot\frac{d\beta}{dt};$$

die Arbeit dieser Kraft ist gleich der Energiezunahme, also:

$$\beta c\,\mathfrak{P}\,dt = \beta c \frac{d\mathfrak{G}}{d\beta} d\beta = dU = \frac{dU}{d\beta} d\beta,$$

woraus:

$$\beta c \frac{d\mathfrak{G}}{d\beta} = \frac{dU}{d\beta} \tag{5}$$

folgt[1]). Setzen wir hierin die Werte (3) und (4) ein, so erhalten wir zur Bestimmung von $i\left(\frac{\pi}{2}\right)$ die Gleichung:

$$-\frac{16}{3}\beta \cdot i\left(\frac{\pi}{2}\right) = (1-\beta^2)\frac{\partial}{\partial\beta}\left[i\left(\frac{\pi}{2}\right)\right],$$

1) Die analoge Gleichung für das starre Elektron siehe bei M. Abraham, Theorie der Elektrizität, 2. Aufl., II., S. 176, 1908.

deren Integration

$$i\left(\frac{\pi}{2}\right) = i_0 (1 - \beta^2)^{2/3} \tag{6}$$

liefert.

Man könnte fragen, ob sich bei der adiabatischen Beschleunigung stets die der jeweiligen Geschwindigkeit entsprechende stabile Verteilung der Strahlung einstellt. Bringt man jedoch in den Hohlraum einen ganz kleinen schwarzen Körper, dessen Kapazität gegen die des Hohlraumes zu vernachlässigen ist, so bleibt der Vorgang adiabatisch, und das Gleichgewicht der Strahlung stabil. (Mosengeil gelangt auch auf einem andern, recht kompliziertem Wege zu diesem Resultat, indem er den Gang eines einzelnen Strahlenbündels während der Beschleunigung verfolgt.)

Durch die Kenntnis von $i\left(\frac{\pi}{2}\right)$ als Funktion der Geschwindigkeit ist nun das ganze Problem der Dynamik des bewegten Hohlraumes vollständig gelöst. Die Einsetzung von (6) in die Gleichungen (3) und (4) liefert

$$\mathfrak{G} = \frac{16\pi i_0}{3c^2} v \frac{\beta}{(1-\beta^2)^{1/3}} = \frac{4}{3c} U_0 \frac{\beta}{(1-\beta^2)^{1/3}} \tag{7}$$

$$U = \frac{4\pi i_0}{c} v \frac{1 + \frac{1}{3}\beta^2}{(1-\beta^2)^{1/3}} = U_0 \frac{1 + \frac{1}{3}\beta^2}{(1-\beta^2)^{1/3}}. \tag{8}$$

Hierin ist $U_0 = v \cdot \frac{4\pi i_0}{c}$ der Wert, den die Energie des Systems annimmt, wenn es adiabatisch zur Ruhe gebracht wird. Wir erhalten ferner noch etwa den Wert der longitudinalen Masse:

$$m = \frac{1}{c}\frac{d\mathfrak{G}}{d\beta} = \frac{4}{3c^2} U_0 \frac{1 - \frac{1}{3}\beta^2}{(1-\beta^2)^{4/3}}.$$

Diese Masse kann „adiabatisch-isochore Masse“ genannt werden. Der von der Geschwindigkeit unabhängige Teil, also der Wert der Masse bei kleiner Geschwindigkeit stimmt natürlich mit dem vom Verf. angegebenen. (Vgl. Gl. 2.)

II. Dynamik eines bewegten Systems im allgemeinen.

Im folgenden soll die Dynamik und Thermodynamik eines bewegten Systems unter möglichst allgemeinen Voraussetzungen behandelt werden. Wir wollen annehmen, daß die Bewegungsgröße rein elektromagnetischer Art sei und sich nach der Definition von M. Abraham

berechnen läßt. (Hat das System auch Masse im gewöhnlichen Sinne, so hat es natürlich auch Bewegungsgröße im gewöhnlichen Sinne, welch letztere sich zur elektromagnetischen Bewegungsgröße einfach addiert.) Sonst sollen keine elektrodynamischen Sätze herangezogen werden und die weiteren Deduktionen bloß auf den thermodynamischen Hauptsätzen beruhen.

Der Zustand unseres Systems sei in der Ruhe durch zwei independente Variablen gegeben, etwa durch das Volum v und die Energie U_0. Nach dem Vorhergehenden liegt es nahe, für das bewegte System als dritte thermische Variable die Geschwindigkeit $q = \beta c$ einzuführen. Wird das System adiabatisch, isochorisch, reversibel auf die Geschwindigkeit q gebracht, so soll es die Energie U und die Bewegungsgröße $\mathfrak{G}$ besitzen. Als independente Variabeln sollen stets v, q und U_0 dienen, wobei U_0 wie gesagt der Wert ist, den die Energie annimmt, wenn das System adiabatisch und isochorisch zur Ruhe gebracht wird [1]).

Die Differenz $U - U_0$ ist gleich der Beschleunigungsarbeit:

$$U - U_0 = \int d t q \cdot \frac{d\mathfrak{G}}{dt} = \int_0^q q\, d\mathfrak{G},$$

woraus (vgl. Gl. (5))

$$\frac{\partial U}{\partial q} = q \frac{\partial \mathfrak{G}}{\partial q}$$

folgt. Es ist nun zweckmäßig, die Größe

$$H = U - q\mathfrak{G} \tag{9}$$

einzuführen; setzt man für U seinen Wert aus der drittletzten Gleichung ein, so wird

$$H = U_0 + \int q\, d\mathfrak{G} - q\mathfrak{G} = U_0 - \int \mathfrak{G}\, dq,$$

woraus

$$\mathfrak{G} = -\frac{\partial H}{\partial q} \tag{10}$$

$$U = H - q\frac{\partial H}{\partial q} \tag{11}$$

folgt.

Eine weitere Variable, die im folgenden eine Rolle spielt, ist der Druck; wir bezeichnen mit p_0 und p den Druck des Systems im Zustande der Ruhe und der Bewegung, wobei sich diese beiden Zu-

1) Sämtliche hier vorkommenden Geschwindigkeitsänderungen sind, wenn nicht ausdrücklich als andere bezeichnet, adiabatisch, isochorisch, reversibel gedacht.

stände wieder adiabatisch, isochorisch, reversibel ineinander überführen lassen sollen.

Wird das Volumen des ruhenden Systems adiabatisch geändert, so gilt:

$$d U_0 + p_0 d v = 0.$$

Eine adiabatische Volumsänderung des bewegten Systems erfordert aber noch die Arbeit der Translationskräfte, welche die Geschwindigkeit trotz der Änderung der Bewegungsgröße konstant halten; der Betrag dieser Arbeit ist $q d \mathfrak{G}$; demnach gilt für die adiabatische Volumsänderung bei konstantem q die Gleichung:

$$d U + p d v - q d \mathfrak{G} = 0, \qquad (12)$$

oder nach (9):

$$d H + p d v = 0.$$

Drücken wir dH durch die Differentiale der als independent gewählten Variablen aus, so wird aus der letzten Gleichung:

$$\frac{\partial H}{\partial U_0} d U_0 + \left(\frac{\partial H}{\partial v} + p\right) d v = 0. \qquad (13)$$

Nun muß es für den Endzustand gleichgültig sein, ob unser System zuerst auf die Geschwindigkeit q gebracht und dann sein Volumen geändert wird, oder ob zuerst die Volumsänderung und dann die Beschleunigung vorgenommen worden wäre. Wäre dies nicht der Fall, so könnte ein Kreisprozeß konstruiert werden, der ohne Kompensation Arbeit in Wärme verwandelte. Es muß demnach in (13)

$$d U_0 = - p_0 d v$$

sein; denn dies wäre die Beziehung zwischen $d U_0$ und dv, wenn die Volumsänderung vor der Beschleunigung eingetreten wäre und die nachfolgende Änderung von q geschicht je bei konstantem U_0 und v. Setzen wir dies in (13) ein und kürzen dv weg, so bleibt:

$$p = p_0 \frac{\partial H}{\partial U_0} - \frac{\partial H}{\partial v}. \qquad (14)$$

Wir wollen nun die Bewegungsgröße unseres Systems berechnen. Wir gehen dabei, wie gesagt, von der Abrahamschen Definition:

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{c^2} \int \mathfrak{S} d \tau$$

aus, worin $\mathfrak{S}$ der absolute Energiestrom ist. Verstehen wir unter $\mathfrak{S}'$ den relativen Energiestrom, so ist bekanntlich [1])

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}' + q u,$$

wo u die Energiedichte ist; demnach:

1) M. Abraham, Theorie d. Elektr., 2. Aufl., II., S. 106.

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{c^2} q U + \frac{1}{c^2} \int \mathfrak{S}' d\tau.$$

Um das letzte Integral auszuwerten, gehen wir von der Energiegleichung aus, welche für den mitbewegten Beobachter, im Falle des stationären Zustandes:

$$(\mathfrak{P} q) + \operatorname{div} \mathfrak{S}' = 0$$

lautet, wo $(-\mathfrak{P})$ die im betrachteten Volumselement wirksame äußere Kraft ist. Wir multiplizieren diese Gleichung mit x (die x-Achse soll mit der Bewegungsrichtung übereinstimmen) und integrieren über den vom System eingenommenen Raum:

$$\int x (\mathfrak{P} q) d\tau + \int x \operatorname{div} \mathfrak{S}' d\tau = 0.$$

Partielle Integration des zweiten Summanden liefert, da unser System abgeschlossen gedacht ist, also $\mathfrak{S}_n'$ an seiner Begrenzung verschwindet:

$$\int x (\mathfrak{P} q) d\tau = \int \mathfrak{S}_x' d\tau.$$

Ist die Kraft $\mathfrak{P}$ nur ein senkrechter Druck an der Begrenzung des Systems, so ist für das skalare Produkt $(\mathfrak{P} q)$ zu setzen $pq \cos(nx)$ und es wird:

$$\int x (\mathfrak{P} q) d\tau = \int df x \cos(nx) pq = pq \int x \cos(nx) df = qpv.$$

Somit wird $\int \mathfrak{S}x' d\tau = q \cdot pv$ und

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_x = \frac{1}{c^2} q (U + pv). \tag{15}$$

Die andern Komponenten der Bewegungsgröße verschwinden, wenn das System symmetrisch um die Bewegungsrichtung gebaut ist.

Eine andere Ableitung dieser für das Folgende wichtigen Gleichung hat Planck [9] angegeben. (Vgl. auch die in Kapitel III besprochene Arbeit von Comstock [1]).

Setzen wir diesen Wert von $\mathfrak{G}$ in die Gleichung (9) ein, so erhalten wir, wenn wieder $q = \beta c$ gesetzt wird:

$$H = (1 - \beta^2) U - \beta^2 pv$$

oder nach (11) und (14):

$$\beta^2 H + \beta(1 - \beta^2) \frac{\partial H}{\partial \beta} + \beta^2 v \left(p_0 \frac{\partial H}{\partial U_0} - \frac{\partial H}{\partial v}\right) = 0.$$

Führen wir in diese partielle Differentialgleichung für den Augenblick die neuen Variabeln:

$$\varkappa = \sqrt{1 - \beta^2}; \qquad K = \frac{1}{\varkappa} H$$

ein, so erhalten wir:

$$\varkappa \frac{\partial K}{\partial \varkappa} + v \left(\frac{\partial K}{\partial v} - p_0 \frac{\partial K}{\partial U_0}\right) = 0.$$

Der letzte Klammerausdruck kann als Differentialquotient von K nach v gedeutet werden, wenn die Änderung adiabatisch, bei konstanter Entropie vorgenommen wird; wir können also die obige Gleichung in der Form:

$$\varkappa \frac{\partial K}{\partial \varkappa} + v \left(\frac{\partial K}{\partial v}\right)_s = 0$$

schreiben. Ihr Integral ist:

$$K = f\left(\frac{v}{\varkappa}\right),$$

wobei f eine willkürliche Funktion ist, die natürlich noch S enthalten kann. Ferner wird:

$$H = \varkappa \cdot f\left(\frac{v}{\varkappa}\right).$$

Die willkürliche Funktion f ergibt sich daraus, daß für $q = 0$; $\varkappa = 1$, $H = U_0$ sein muß. Ist demnach für das ruhende System die Beziehung zwischen Energie U_0, Entropie S_0 und Volumen:

$$U_0 = F(S_0, v),$$

so muß:

$$H = \varkappa F\left(S_0, \frac{v}{\varkappa}\right) = \varkappa U_0' \tag{16}$$

sein. Hier ist dann U_0' die Energie des Systems, wenn es zur Ruhe gebracht und hernach sein Volumen im Verhältnis $1 : \frac{1}{\varkappa}$ adiabatisch vergrößert wird.

Wir wollen noch den Wert (16) in den Ausdruck (10) einsetzen. Wir erhalten:

$$\mathfrak{G} = -\frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial \beta} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \varkappa}{\partial \beta} U_0' - \frac{1}{c} \varkappa \frac{\partial U_0'}{\partial \beta}.$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial U_0'}{\partial \beta} = \left(\frac{\partial U_0'}{\partial v}\right)_{s_0} \cdot \frac{\partial}{\partial \beta}\left(\frac{v}{\varkappa}\right) = -p_0' \frac{\beta v}{\varkappa^3},$$

wenn p_0' den Druck im ruhenden System bedeutet, dessen Volum adiabatisch in $v/\varkappa$ verwandelt würde. Setzen wir dies ein, so wird:

$$\mathfrak{G} = \frac{\beta}{\varkappa c}\left(U_0' + p_0' \frac{v}{\varkappa}\right) = \frac{\beta}{\varkappa c} R_0'. \tag{17}$$

Hierin ist $R_0 = U_0 + p_0 v$, und R_0' der Wert, den R_0 annimmt, wenn das Volum des ruhenden Systems adiabatisch von v in $v/\varkappa$ verwandelt wird. Endlich erhalten wir für die Energie den Wert:

$$U = H + q\mathfrak{G} = \varkappa\left(U_0' + \frac{\beta^2}{\varkappa^2} R_0'\right) = \frac{1}{\varkappa}\left(U_0' + \beta^2 p_0' \frac{v}{\varkappa}\right) \tag{18}$$
$$= \frac{1}{\varkappa}(U_0 + \beta^2 p_0 v)'.$$

Wir wollen diese beiden Formeln an zwei Beispielen verifizieren. Erstens am bewegten Hohlraum. Für die adiabatische Volumsänderung eines ruhenden Hohlraumes gilt:

$U_0 v^{1/3} = \text{const}$; demnach $U_0'\left(\frac{v}{\varkappa}\right)^{1/3} = U_0 v^{1/3}$, also $U_0' = \varkappa^{1/3} U_0$;

ferner ist hier $p_0 v = \frac{1}{3} U_0$, also auch $p_0' \frac{v}{\varkappa} = \frac{1}{3} U_0' = \frac{1}{3} \varkappa^{1/3} U_0$.

Also wird $R_0' = \frac{4}{3} \varkappa^{1/3} U_0$, und

$$\mathfrak{G} = \frac{\beta}{\varkappa c} \cdot \frac{4}{3} \varkappa^{1/3} U_0 = \frac{4}{3} \frac{\beta}{c} \frac{U_0}{(1-\beta^2)^{1/3}}.$$

Desgleichen erhalten wir:

$$U = \varkappa^{-2/3}\left(1 + \frac{1}{3}\beta^2\right) U_0 = U_0 \frac{1 + \frac{1}{3}\beta^2}{(1-\beta^2)^{1/3}}.$$

Wir erkennen hierin die Ausdrücke (7) und (8) wieder und sind auf diesem Wege auch zu der mathematisch wohl einfachsten Ableitung der Grundgesetze der Dynamik des Hohlraumes gelangt. (Die Kenntnis der Verteilung der Strahlung nach verschiedenen Richtungen war hier nicht nötig.)

Man kann die Gleichung (16) auch zur Berechnung der Bewegungsgröße des starren Elektrons verwenden; es ist dann unter U_0' die elektrostatische Energie des im Verhältnis 1 zu $\varkappa^{-1}$ gestreckten Elektrons zu verstehen. Aus (10) erkennen wir, daß H bis auf das Vorzeichen mit der von Abraham[1]) eingeführten „Lagrangeschen Funktion" übereinstimmt.

Unsere Gleichung (16) erweist sich somit als identisch mit der Gl. (110) auf S. 162 des eben zitierten Werkes. Bewegungsgröße, Masse des Elektrons sind demnach aus H durch einfache Differentiation zu gewinnen[2]).

Wir wollen uns endlich noch davon überzeugen, daß die erhaltenen Resultate mit denen der Relativitätstheorie in Übereinstimmung sind. Zu diesem Zwecke ist zuerst die Temperatur des bewegten

1) l. c. S. 164 Gl. (111).

2) Vgl. F. Hasenöhrl, Zur Berechnung der elektromagnetischen Masse des Elektrons. Wien. Ber. **117**, 691, 1908.

Systems zu definieren [1]). Wir gehen von dem Ausdruck für das Differential der zugeführten Wärme aus; dasselbe ist (bei konstanter Geschwindigkeit) gleich

$$\frac{\partial H}{\partial U_0}(d U_0 + p_0 d v),$$

wie man sofort aus (13) erhält, wenn für p sein Wert aus (14) eingesetzt wird. Ein integrierender Nenner dieses Ausdruckes ist $T_0 \frac{\partial H}{\partial U_0} f(\beta)$, worin $f(\beta)$ eine willkürliche Funktion ist. Stellt man noch die Forderung, daß sich die Entropie bei adiabatischer Beschleunigung nicht ändern soll, so muß $f(\beta) = 1$ sein. Vom rein thermodynamischen Standpunkt ist die obige Forderung wohl als Erweiterung des Entropiebegriffes aufzufassen, die aber wohl naturgemäß erscheint. Wir wollen demnach

$$T = T_0 \frac{\partial H}{\partial U_0} \tag{19}$$

setzen.

Man sieht nun aus (14) und (19), daß sich bei adiabatischer, isochorischer Beschleunigung Druck und Temperatur jedes Körpers ändern. Und zwar wird diese Änderung bei verschiedenen Körpern verschieden sein. Es läßt sich jedoch zeigen (vgl. [4] S. 1402), daß, wenn die Beschleunigung nicht isochorisch ist, sondern mit ihr eine Kontraktion des Volums von der Größe der Lorentzschen Hand in Hand geht, der Druck unverändert bleibt, und die Temperatur für alle Körper die gleiche Änderung erleidet. Wird also $v = v_0 \sqrt{1 - \beta^2}$, so wird für alle Körper $p = p_0$; $T = T_0 \sqrt{1 - \beta^2}$. Man kann diesen Satz auch so formulieren: Bei isobarer adiabatischer Beschleunigung erfährt das Volumen die Lorentz-Kontraktion, und die Temperatur ändert sich bei allen Körpern in gleicher Weise.

Wir können demnach in (17) U_0' und R_0' auch als den Wert von U und R ansehen, wenn $q = 0$ gesetzt wird und der Temperatur der Wert $T/\sqrt{1 - \beta^2}$, dem Volum der Wert $v/\sqrt{1 - \beta^2}$ erteilt wird. Damit ist die Übereinstimmung mit der Relativitätstheorie nachgewiesen. Denn unsere Gleichung (17) erweist sich dann als identisch mit Gleichung (46) der zitierten Abhandlung Plancks [2]), sowie mit der entsprechen-

1) Eine Änderung der Temperatur bei der adiabatischen Beschleunigung ist zuerst von Mosengeil ins Auge gefaßt worden.

2) M. Planck, Berl. Ber. 1907, 563; Ann. d. Phys. 26, 25, 1908.

den Gleichung (18c) in Einsteins[1]) Bericht. Ebenso läßt sich dann unsere Gleichung (18) mit Plancks Gleichung (43) und Einsteins Gleichung (16c) identifizieren.

Wir haben bisher angenommen, daß unser System unter Einwirkung einer dauernden äußeren Kraft p im Gleichgewicht sei. (Etwa die Kraft, welche die Wände auf die Hohlraumstrahlung ausüben, um dem Druck der letzteren das Gleichgewicht zu halten.) Sind solche Kräfte nicht nötig, ist also p_0 und p gleich null, so tritt die Lorentz-Kontraktion ein und wir erhalten nach (15) und (18):

$$\mathfrak{G} = \frac{1}{c^2} q U = \frac{q}{c^2 \sqrt{1-\beta^2}} U_0', \tag{20}$$

was mit Gl. (18a) in Einsteins Bericht übereinstimmt.

Der hier eingeschlagene Weg ist der Methode der Relativitätstheorie gewissermaßen entgegengesetzt. Setzt man das Relativitätsprinzip voraus, so gelangt man zum Begriffe der Trägheit der Energie. Setzt man — in Verallgemeinerung der Theorie von Lorentz und Abraham — die gesamte Bewegungsgröße als durch den gesamten Energiestrom gegeben voraus, so folgt daraus die Lorentz-Kontraktion.

Beschränken wir uns auf kleine Werte von β, so kann statt (17)

$$\mathfrak{G} = \frac{\beta}{c} R_0 = \frac{q}{c^2}(U_0 + p_0 v) \tag{21}$$

geschrieben werden; woraus sich der Wert der Masse zu:

$$m = \frac{1}{c^2}(U_0 + p_0 v) \tag{22}$$

ergibt.

Wir wollen endlich noch den Fall einer plötzlichen, irreversibeln Beschleunigung kurz besprechen. Wird ein Körper, der ursprünglich ruht, momentan auf die Geschwindigkeit q gebracht, so muß eine gewisse Arbeit geleistet werden, um ihn auf dieser Geschwindigkeit zu erhalten. Dieselbe ist, wie immer, gleich $\int q\, d\mathfrak{G}$ zu setzen. Da aber hier q konstant ist und $\int d\mathfrak{G} = \mathfrak{G}$ zu setzen ist, erhalten wir für diese Arbeit den Wert $q\mathfrak{G}$. (Physikalisch ist dies so vorzustellen: Zu Beginn ruht das System, etwa ein Hohlraum; wird derselbe plötzlich auf die Geschwindigkeit q gebracht und auf derselben erhalten, so geht die Strahlung allmählich aus der Verteilung im Ruhezustand in die der Geschwindigkeit q entsprechende über; dabei ändert sich die Bewegungsgröße und macht die erwähnte Arbeits-

1) A. Einstein, dieses Jahrbuch 4, 447, 1907.

leistung nötig.) Setzen wir für $\mathfrak{G}$ den Näherungswert (21) ein, so erhalten wir für die Beschleunigungsarbeit den Wert

$$\frac{q^2}{c^2}(U_0 + p_0 v). \tag{23}$$

Würde man diese Arbeit gleich $\frac{m}{2} q^2$ setzen, so erhielte man für m den Wert $\frac{2}{c^2}(U_0 + p_0 v)$. Derselbe ist gerade doppelt so groß, wie der Wert (22), wodurch die Differenz der Werte (1) und (2) verständlich wird. Doch ist, wie gesagt, der Begriff der Masse wohl auf quasistationäre Vorgänge zu beschränken.

III.

D. F. Comstock untersucht [1] den gesamten Energiestrom eines mit der Geschwindigkeit $q(q_x\, q_y\, q_z)$ bewegten Systems. Es sind da die elektromagnetischen Kräfte, wie auch die Kräfte der starren Verbindungen in Rechnung zu ziehen (constraints). Der gesamte Energiestrom setzt sich dementsprechend aus dem elektromagnetischen (Poyntingschen) Energiestrom und dem Energiestrom, den die starren Verbindungen leiten, zusammen. Die Beanspruchung der letzteren sei durch die sechs Spannungskomponenten $X_x\, X_y \ldots$ gegeben. Dann ergibt sich für die Komponenten des zweitgenannten Bestandteils des Energiestroms [1]):

$$-(q_x X_x + q_y Y_x + q_z Z_x); \quad -(q_x X_y + q_y Y_y + q_z Z_y);$$
$$-(q_x X_z + q_y Y_z + q_z Z_z).$$

Nun lassen sich aber die Größen $X_x X_y \ldots$ auch durch die elektromagnetischen Feldstärken ausdrücken; andererseits ist der gesamte Energiestrom gleich dem Produkt aus Energie und Translationsgeschwindigkeit. So gelangt Comstock zu einem Ausdruck für die elektromagnetische Bewegungsgröße:

$$\mathfrak{G} = \frac{2\, U_T\, q}{c^2\left(1 + \frac{q^2}{c^2}\right)}.$$

Die Größe U_T nennt Comstock „transversale Energie"; würde sich das System in der Richtung der X-Achse bewegen, so wäre

$$U_T = \frac{1}{2}\int d\tau\,(\mathfrak{E}_y^2 + \mathfrak{E}_z^2 + \mathfrak{H}_y^2 + \mathfrak{H}_z^2).$$

1) Reduzieren sich die sechs Spannungskomponenten auf einen normalen Druck p, so wird dieser Energiestrom gleich $-pq$; ein Resultat, zu dem auch Planck [9] gelangt und das auch mit Gl. (15) dieses Berichtes in Einklang ist.

Beschränkt man sich auf kleine Geschwindigkeiten, so kann für U_T dessen Wert im Falle der Ruhe eingesetzt werden. Ist das System ferner symmetrisch um einen Punkt, so kann $U_T = \frac{2}{3} U$ gesetzt werden und man erhält

$$\mathfrak{G} = \frac{4}{3c^2} Uq,$$

ein Näherungswert, der aus der Dynamik des Elektrons und des Hohlraumes bekannt ist.

G. N. Lewis macht [7] den Versuch, „ein System der Mechanik aufzubauen, daß keiner Erfahrung widerspricht und auf der Annahme der drei Gesetze von der Erhaltung der Energie, der Masse und der Bewegungsgröße basiert“. Lewis geht von der bereits geläufigen Vorstellung aus, daß ein Lichtstrahl, der die Energie E mit sich führt, auch als Träger der Bewegungsgröße $\mathfrak{G} = E/c$ aufgefaßt werden muß. Er definiert ferner die Masse als den Quotienten von Bewegungsgröße und Geschwindigkeit, und gelangt so zu der Annahme, daß sich auch im Lichtstrahl „etwas mit Lichtgeschwindigkeit bewegt, dem Masse zuzuschreiben ist“. Diese Masse im Lichtstrahl hat der obigen Definition entsprechend den Betrag $\mathfrak{G}/c = E/c^2$. Absorbiert ein Körper Strahlung im Betrage dE, so muß er nach dem postulierten Gesetz der Erhaltung der Masse gleichzeitig die Masse $dm = dE/c^2$ gewinnen. Lewis schließt ferner, daß dieser Massenzuwachs nicht davon abhängen kann, daß die empfangene Energie gerade strahlende Energie ist, daß demnach die Gleichung

$$dm = dE/c^2 \tag{24}$$

allgemeingültig sein muß. Wird diese Gleichung integriert, und die Integrationskonstante — was übrigens nicht nötig ist — gleich null gesetzt, so erhält man $m = E/c^2$ als Beziehung zwischen Masse und Energie des Körpers. Diese Relation ist mit den Ergebnissen von Kapitel II dieses Berichtes, also speziell auch mit der Relativitätstheorie in Übereinstimmung. (Vgl. Gl. (20).)

Die Energie des Lichtstrahles kann ferner durch m und c ausgedrückt werden:

$$E = c\mathfrak{G} = mc^2.$$

Diese Größe ist also von dem Werte $\frac{1}{2} mc^2$ verschieden, den man nach der klassischen Definition der lebendigen Kraft erwarten sollte. Die Definition der kinetischen Energie muß demnach modifiziert werden.

Nun betrachtet **Lewis** einen mit der Geschwindigkeit q bewegten Körper von der Masse m. Seine kinetische Energie sei E'; f die äußere beschleunigende Kraft. Dann gelten folgende, leicht zu übersehende Beziehungen, die zum Teil als Definitionen zu gelten haben:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{G} &= m q \\ d\mathfrak{G} &= f d t \\ d E' &= f q d t = q d \mathfrak{G} \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

Die letzte Gleichung kann in der Form:

$$d E' = q(m d q + q d m) \qquad (26)$$

oder nach (24):

$$c^2 d m = q(m d q + q d m)$$

geschrieben werden. Es ist dies eine Differentialgleichung zur Bestimmung von m als Funktion von q, deren Integration:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \qquad (27)$$

liefert, ein Wert, der mit der transversalen Masse des Lorentz-Elektrons übereinstimmt. Führt man diesen Wert in (26) ein, so erhält man nach Ausführung der Integration (in Übereinstimmung mit der aus (24) folgenden Relation $E'/c^2 = m - m_0$):

$$E' = m c^2 \{1 - \sqrt{1-\beta^2}\}.$$

Wir erhalten damit die oben geforderte Modifikation in der Definition der lebendigen Kraft. Es ist $\frac{m q^2}{2} < E' < m q^2$ und zwar gelten die Extremen für sehr kleine Geschwindigkeit, bzw. für Lichtgeschwindigkeit.

Zu bemerken ist noch, daß nach Gleichung (27) die Träger des Lichtes ihre Masse verlieren, wenn sie sich mit einer Geschwindigkeit bewegen, die kleiner ist als die des Lichtes, da sie mit Lichtgeschwindigkeit bewegt ($\beta = 1$), eine endliche Masse besitzen sollen.

Man kann nicht leugnen, daß es Lewis auf diesem Wege gelungen ist, durch sehr einfache Betrachtungen eine Reihe interessanter Beziehungen abzuleiten. Die Grundannahmen Lewis' scheinen jedoch dem Verf. dieses Berichtes nicht frei von Willkür. Die Definition der Masse als Quotient aus Bewegungsgröße und Geschwindigkeit deckt sich mit der Definition der transversalen Masse nach M. Abraham; dementsprechend stimmt, wie bereits erwähnt, das Resultat (27) mit dem Wert der transversalen Masse des Lorentz-Elektrons überein. Es ist nicht recht einzusehen, warum das Erhaltungsgesetz gerade für diese

Masse gelten soll[1]). Doch geht Lewis auf die Unterschiede der verschiedenen Massen und Masse-Definitionen nicht ein.

Gegen diese Arbeit von Lewis sind von L. T. More [8] Einwände erhoben worden. Dieselben richten sich aber eigentlich nicht bloß gegen Lewis, sondern überhaupt gegen die Erweiterung, welche die Begriffe der Masse, der Trägheit usw. in den letzten Jahren erfahren haben. Solange jedoch den modernen Theorien weder ein Widerspruch mit der Erfahrung, noch eine logische Inkonsequenz nachgewiesen wird — und ein derartiger Nachweis findet sich in dem Aufsatze von More nicht —, kann man ihnen ihre Berechtigung nicht absprechen. Natürlich sind wir noch sehr weit davon entfernt, nachgewiesen zu haben, daß das Verlassen der klassischen Mechanik der einzig gangbare Weg für den Fortschritt in der theoretischen Physik ist.

1) Übrigens läßt sich der Quotient aus Kraft und Beschleunigung, die „longitudinale Masse" leicht aus den obigen Gleichungen gewinnen. Kombiniert man die zwei ersten Gleich. (25), so erhält man

$$f\,dt = m\,dq + q\,dm.$$

Drückt man dm mittels (27) durch dq aus, so wird:

$$f = m_0 \frac{1}{(1-\beta^2)^{3/2}} \cdot \frac{dq}{dt}.$$

Man erkennt in $m_0/(1-\beta^2)^{3/2}$ die longitudinale Masse des Lorentz-Elektrons.

Wien, im November 1909.

(Eingegangen 10. November 1909.)

Die radioaktiven Stoffe in der Erdatmosphäre. I. Teil.

Von G. A. Blanc.

Einleitung.

Der Anfang der Forschungen über die Radioaktivität der Erdatmosphäre läßt sich auf die Untersuchung von Geitel[1]) über die elektrische Leitfähigkeit der Luft in geschlossenen Räumen zurück verfolgen. Die schönen Untersuchungen, die dieser Physiker in Gemeinschaft mit Elster über die Zerstreuung der Ladung eines der freien Luft ausgesetzten elek-

1) Phys. Zeitschr. 2, 116, 1900.

trisch geladenen Leiters angestellt hat, hatten diese beiden Forscher dazu geführt, diese Erscheinung einer spontanen Leitfähigkeit der atmosphärischen Luft der Gegenwart von Ionen in dieser Luft zuzuschreiben.

Um die spontane Leitfähigkeit der Luft genauer zu erforschen, unternahm Geitel im Jahre 1900 Versuche, bei denen er mit einem unter einer Glocke eingeschlossenen begrenzten Luftvolumen arbeitete. Gerade diese Untersuchung nun führte ihn in Gemeinschaft mit Elster zur Entdeckung der Erscheinungen der atmosphärischen Radioaktivität.

Das erste, was Geitel in der oben erwähnten Arbeit feststellte, war die Tatsache, daß die Leitfähigkeit der in einem Rezipienten eingeschlossenen Luft einen beständigen Charakter hatte. Diese Tatsache bedeutete eine beständige Erzeugung von Ionen im Innern des Gases, die ausreicht, die beim Ladungstransport ausscheidenden Ionen zu ersetzen. Weiter stellte Geitel fest, daß die Leitfähigkeit der Luft in dem Behälter, nachdem dieser verschlossen worden war, einige Tage hindurch langsam bis zu einem Höchstwerte anwuchs. Diese letztere Tatsache nun könnte auf die Gegenwart von Anfang an im Gase vorhandenen Staubes zurückgeführt werden, durch den die Beweglichkeit der Ionen behindert werden wird. Die beobachtete zeitliche Zunahme der Leitfähigkeit würde in diesem Falle dadurch entstehen, daß sich dieser Staub langsam niederschlägt. Aber neue von Elster und Geitel gemeinsam angestellte Versuche mit künstlich staubfrei gemachter Luft zeigten, daß die eben genannte Hypothese nicht berechtigt war; sie zeigten ferner, daß die Gegenwart von Wasserdampf ebensowenig die Ursache der Erscheinungen ist.

Der Ursprung der von Elster und Geitel beobachteten Tatsache erschien somit, wie schon diese Forscher selbst feststellen mußten, immer rätselhafter.

So standen die Dinge, als die beiden Physiker auf den Gedanken kamen, daß die Gegenwart von Spuren radioaktiver Stoffe die Ursache dieser Erscheinungen sein könnte. Sie meinten nämlich, daß eine Spur radiumähnlicher aktiver Substanz, die in einem gegebenen Augenblick unter den Rezipienten gebracht wird, der die Luft umschließt, deren Leitfähigkeit sie beobachteten, tatsächlich eine allmähliche Zunahme der Ionisation hervorrufen würde, bis schließlich nach einer gewissen Zeit ein Höchstwert erreicht werden würde. Nun ließ sich die zufällige Anwesenheit von Spuren radioaktiver Stoffe im Meßapparat nicht a priori ausschließen, sintemal im Laboratorium Gasglühstrümpfe verwendet wurden, so daß sehr wohl anzunehmen war, daß Spuren von

Thoriumoxyd nach allen Richtungen hin durch das Laboratorium diffundiert wären.

Um diese Unsicherheit auszuschalten, entschlossen sich Elster und Geitel den Gang der Ionisation solcher Luft zu untersuchen, die in natürlichen abgeschlossenen Räumen enthalten ist, beispielsweise in Grotten. In Grotten nämlich kann man, wenigstens in manchen Fällen, die Luft als stagnierend ansehen, und andererseits schien es nach den oben erwähnten Versuchen, daß eine gewisse Zeit erforderlich sei, damit die eingeschlossene Luft ihr Leitfähigkeitsmaximum erreicht. Es war daher anzunehmen, daß in den Grotten die Leitfähigkeit der Luft längst diesen Höchstwert erreicht haben würde. Der Versuch wurde in der Baumannshöhle im Harz angestellt und erwies, daß die Leitfähigkeit der Luft im Innern dieser Höhle beträchtlich größer war als die der Außenluft und einen Wert erreichte, der mindestens doppelt so hoch war wie der höchste, den Elster und Geitel bei ihren zahlreichen Versuchen in freier Luft in ihren Gegenden beobachtet hatten. In der Folgezeit stellten sie dann weiter fest, daß nicht nur die Luft der natürlichen Grotten, sondern auch die Kellerluft im allgemeinen eine höhere Leitfähigkeit aufwies als die freie Luft. Die Schlußfolgerung, zu der Elster und Geitel gelangten, und die besonders deshalb von größter Bedeutung war, weil sie für die weiteren Untersuchungen richtungbestimmend wurde, war folgende: „Da die abgeschlossenen Luftmengen sich so verhalten, als seien in ihnen selbst oder in den einschließenden Wänden geringe Spuren radioaktiver Substanzen zugegen, so erscheint es nicht unmöglich, daß entweder die bis jetzt bekannten radioaktiven Elemente, wenn auch nur spurenweise, überall verbreitet sind, oder daß die Radioaktivität selbst eine Eigenschaft ist, die in geringerem Maße auch anderen Elementen zukommt."

Hiernach legten sich nun Elster und Geitel folgende Frage vor: Die Luft, die mit Präparaten gewisser radioaktiver Substanzen in Berührung gewesen ist, zeigt, wie Rutherford, Dorn, Curie und Debierne nachgewiesen haben, die Eigenschaft, solche Körper zeitweise radioaktiv zu machen, die sich in ihr aufhalten, und zwar besonders stark dann, wenn diese Körper während ihres Verweilens in dieser Luft negativ elektrisch geladen erhalten wurden. Da nun die atmosphärische Luft so bemerkenswerte Analogien mit der Luft aufweist, die mit einer radioaktiven Substanz in Berührung gewesen ist, so verdient der Versuch gemacht zu werden, ob sich nicht ein Körper dadurch aktivieren läßt, daß man ihn, mit negativer elektrischer Ladung

versehen, der freien Luft ausgesetzt läßt. Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt [1]). Ein Zylinder aus Metalldrahtnetz wurde mehrere Stunden lang in einem Garten in Wolfenbüttel der freien Luft ausgesetzt und auf Potentiale aufgeladen erhalten, die bald positiv und bald negativ waren und zwischen 600 Volt und einigen tausend Volt schwankten. Darauf wurde dieser Zylinder unter eine Glasglocke gebracht, unter der sich ein Elektroskop mit einem Zerstreuungskörper befand, und zwar so, daß der Zylinder den Zerstreuungskörper umgab. Das Ergebnis war, daß das Metalldrahtnetz, nachdem es mit negativer Ladung exponiert gewesen war, eine beträchtliche Erhöhung der Leitfähigkeit unter der Glocke hervorbrachte, während sich nichts dergleichen zeigte, wenn die Ladung, die dem Zylinder während der Expositionszeit an freier Luft erteilt worden war, das positive Vorzeichen getragen hatte.

Diese Fähigkeit, die das Metalldrahtnetz während der Exposition mit positiver Ladung erworben hatte, verschwand dann im Laufe der Zeit allmählich, bis sie nach einer bestimmten Anzahl Stunden ganz aufhörte.

Bei anderen Versuchen wurde der Zylinder durch einen isoliert aufgehängten und, ähnlich wie das Drahtgeflecht, bald positiv, bald negativ elektrisch aufgeladenen Metalldraht ersetzt. Nach einer Expositionsdauer von einigen Stunden wurde dieser Draht aufgerollt und auf das Metalldrahtnetz unter die Glocke mit dem Elektroskop gebracht. Auch in diesem Falle konnte eine merkliche Erhöhung der Leitfähigkeit der Luft festgestellt werden, wenn die Ladung, die man dem Drahte während seiner Expositionszeit erteilt hatte, negativ gewesen war; dagegen war nach einer Exposition mit positiver Ladung nichts zu beobachten. Die Ionisation, welche von der Drahtrolle hervorgerufen wurde, war im ersteren Falle selbst dann noch merklich, wenn die Rolle mit Aluminiumfolie bedeckt worden war, ein Zeichen für die Emission einer Becquerelstrahlung seitens dieses Drahtes. Wenn man den Draht, nachdem er lange Zeit hindurch mit negativer Ladung der freien Luft ausgesetzt gewesen war, mit einem Stück Filtrierpapier rieb, das mit Salzsäure getränkt war, und dann dieses Papier kalzinierte, so wies der Aschenrückstand eine beträchtliche Aktivität auf, die dann abnahm, um im Verlauf einiger Stunden ganz zu verschwinden.

Es war schließlich möglich, eine photographische Wirkung dieser Asche durch eine dünne Aluminiumschicht hindurch nachzuweisen.

---

1) Phys. Zeitschr. **2**, 590, 1901; **3**, 76, 1901.

Elster und Geitel gelangten sonach zu folgendem Schlusse: Wenn die atmosphärische Luft die Eigenschaft besitzt, solche Körper radioaktiv zu machen, die, mit negativer Ladung versehen, mit ihr in Berührung geblieben sind, so war anzunehmen, daß in der Atmosphäre eine radioaktive Emanation zugegen ist, die jener, deren Vorkommen als Produkt gewisser radioaktiver Substanzen kurz zuvor von Rutherford entdeckt worden war, ähnlich, wenn nicht geradezu mit ihr identisch ist.

Ein innerhalb der atmosphärischen Luft erregtes elektrostatisches Feld ruft nun eine Aktivierung der Kathode hervor. Es war daher anzunehmen, daß unter der Einwirkung des Erdfeldes, besonders dort, wo das Potentialgefälle einen hohen Wert hat, die Erdoberfläche, die für gewöhnlich negativ geladen ist, beständig eine Aktivierung erfahren müsse. Dies würde ausgezeichnet zur Erklärung der beträchtlichen Werte dienen, die Elster und Geitel bei ihren früheren Untersuchungen für die Ionisation auf Berggipfeln gefunden hatten. Um die Aktivierung nachzuweisen, die durch das Erdfeld hervorgerufen wird, ließen Elster und Geitel einen Drachen steigen, dessen Schnur sie leitend gemacht hatten. Nach der Niederholung des Drachens zeigte diese Schnur eine beträchtliche Aktivität.

In einer späteren Mitteilung[1]) beschreiben Elster und Geitel im weiteren Verfolg ihrer überaus interessanten Untersuchungen über die neuartigen Erscheinungen der atmosphärischen Radioaktivität das Verfahren, das sich ihrer Meinung nach am besten dazu eignet, die verschiedenen Arten dieser Erscheinungen darzustellen und zu erforschen.

Zunächst weisen sie darauf hin, daß die für derartige Untersuchungen geeignetste Form des Leiters die Drahtform ist. Einmal kann man bei dieser Form eine große Elektrizitätsdichte auf der Oberfläche des Leiters erhalten, selbst wenn man nur verhältnismäßig geringe Potentialdifferenzen anwendet. Zweitens kann man einen Metalldraht leicht und schnell in jeder beliebigen, offenen wie geschlossenen Örtlichkeit ausspannen. Schließlich gelingt es auf diese Weise sehr leicht, durch einfaches rasches Darüberstreichen mit einem Stück Papier, das mit Säure oder Ammoniak getränkt ist, fast die gesamte Aktivität abzuwischen, die sich auf dem Drahte selbst zeigt, und dadurch kann man es erreichen, daß man die aus einem beträchtlichen Volumen Luft stammende Aktivität auf eine ganz kleine Oberfläche konzentriert, was in vielen Fällen die Untersuchung sehr erleichtern kann.

1) Phys. Zeitschr. 3, 305, 1902.

Der Draht, dessen Länge sich von Fall zu Fall zwischen 10 und 60 oder mehr Metern bewegen konnte, wurde von Isolatoren getragen, die so konstruiert waren, daß sie dem Einfluß der Feuchtigkeit nicht unterlagen. Der Draht wurde durch einen Halbleiter (feuchte Schnur) mit der inneren Belegung einer Leidener Flasche verbunden, die ihrerseits mit dem negativen Pol einer Wasserinfluenzmaschine in Verbindung stand. Die Maschine lieferte ein Potential von einigen tausend Volt. Mit geeigneten, von den Verfassern beschriebenen Vorsichtsmaßregeln gelang es, das Potential des Drahtes während der Dauer der Aktvierung, die in einigen Fällen über viele Stunden ausgedehnt wurde, verhältnismäßig konstant zu halten. Zur Messung der Aktivität wurde der Draht rasch auf einen Zylinder aus Metalldrahtgeflecht aufgewickelt, der so gebaut war, daß er in das Innere des Schutzzylinders, eines der bekannten Apparate von Elster und Geitel zur Untersuchung der atmosphärischen Ionisation[1]), hinein paßte. Im vorliegenden Falle wurde indessen der Schutzzylinder oben und unten mit zwei Deckeln verschlossen, um ein Eindringen von der Außenluft herrührender Ionen zu verhindern. Die Aktivität des Drahtes wurde somit durch die Ionisation gemessen, die sie im Innern der im Schutzzylinder enthaltenen Luft hervorbrachte; in jedem Einzelfalle wurde die Zerstreuung der Ladung in Rechnung gezogen, die der Apparat mit dem nicht aktivierten Drahte erfährt, und die zuvor bestimmt wurde.

Um ein Kriterium zu haben, das einen Vergleich zwischen solchen Ergebnissen ermöglichen kann, die an verschiedenen Orten und zu verschiedenen Zeiten, jedoch mit solchen Drähten gewonnen worden sind, die gleich lange Zeiten und auf dasselbe Potential aufgeladen exponiert wurden, haben Elster und Geitel vorgeschlagen, den Quotienten aus dem Potentialgefälle in Volt, das in 15 Minuten am Elektroskop hervorgerufen wird, einerseits und der Länge des Drahtes in Metern andererseits als Einheit anzunehmen.

Die ersten Versuche, die unter Zugrundelegung dieser Regeln ausgeführt wurden, ergaben vor allen Dingen, daß die Aktivität, die der Draht aufwies, von einem Tage zum andern innerhalb ziemlich beträchtlicher Grenzen schwankte. Diese Tatsache konnte zu der Annahme führen, daß die Erscheinung mit den verschiedenen meteorologischen Vorgängen, und vielleicht auch noch mit anderen, bisher unbekannten Ursachen im Zusammenhang steht.

1) Phys. Zeitschr. 1, 11, 1899.

Von außerordentlicher Bedeutung war aber folgende Entdeckung von Elster und Geitel[1]): Entsprechend der intensiven Ionisierung, welche die Luft in geschlossenen Örtlichkeiten, Kellern und Höhlen aufweist, zeigt diese Luft im allgemeinen auch in beträchtlichem Maße die Eigenschaft, einen negativ geladenen Draht vorübergehend radioaktiv zu machen, und zwar ist in diesem Falle die Strahlung, welche der Draht aussendet, zuweilen stark genug, um außer den bereits erwähnten ionisierenden und photographischen Wirkungen sogar die Lumineszenz eines Bariumplatincyanürschirms hervorzurufen.

Gerade um dieselbe Zeit, da Elster und Geitel diese interessanten Untersuchungen anstellten, sammelte Rutherford die Tatsachen, die ihn zur Aufstellung seiner geistvollen Erklärung für die radioaktiven Erscheinungen führen sollten: Nach der Ansicht des englischen Physikers bringen Radium und Thorium radioaktive Gase oder Emanationen hervor; diese erzeugen nun ihrerseits feste radioaktive Produkte, und die Niederschläge dieser letzteren auf den umgebenden Körpern geben zu den Erscheinungen der sogenannten induzierten Radioaktivität Anlaß.

Die beiden Wolfenbütteler Gelehrten fanden sich damit vor die Aufgabe gestellt, zu ermitteln, ob die von ihnen beobachteten Erscheinungen sich auf eine radioaktive Emanation zurückführen ließen, die sich aus dem Erdboden in die Atmosphäre verbreitete. In diesem Falle war offenbar vorauszusehen, daß die in den kapillaren Gängen des Erdbodens enthaltene Luft ähnliche radioaktive Eigenschaften aufweisen müßte wie die Keller- und Höhlenluft. Um sich hierüber Gewißheit zu verschaffen, verwandten sie einen Apparat der üblichen Art, nämlich ein Elektroskop, das mit einem von einer weiten Hülle aus Drahtnetz umgebenen Zerstreuungskörper ausgestattet war; der ganze Apparat war in eine Glasglocke von ungefähr 27 Liter Fassungsraum eingeschlossen, die ihrerseits auf einem mit zwei durch Hähne verschließbaren Öffnungen versehenen Metallteller auflag. Zunächst wurde nun die Zerstreuung bestimmt, während die Glocke mit gewöhnlicher Laboratoriumsluft gefüllt war; darauf wurde die Glocke mit Luft gefüllt, die mittels eines Glasrohres aus einer Tiefe von $1\frac{1}{2}$ m aus dem Pflanzenboden des Gartens aufgesaugt worden war. Dabei zeigte sich ein beträchtliches Anwachsen der Zerstreuung. Es blieb nun noch festzustellen, ob die in solcher Weise aus dem Erdreich herausgezogene Luft die Eigenschaft zeigte, ähnliche Erscheinungen induzierter Radio-

1) Phys. Zeitschr. 3, 574, 1902.

aktivität hervorzurufen, wie man sie mit so großer Intensität bei der Kellerluft beobachtet. Der Versuch zeigte nun, daß ein kurzer Draht, der unter der Glocke aufgehängt war, während diese mit Luft gefüllt war, die aus dem Erdboden gesogen worden war, und der dabei mit negativer Elektrizität aufgeladen war, daß ein solcher Draht im Meßapparat eine Ionisation hervorbrachte, die jener vergleichbar war, die ein im Keller aktivierter, mehrere Meter langer Draht erzeugte. Als Luft, die aus dem Keller stammte, unter die Glocke gebracht wurde, zeigte sich ferner, daß diese eine viel geringere Leitfähigkeit besaß als die dem Boden entzogene Luft.

Auf diese Weise wurde somit die Hypothese bekräftigt, daß die radioaktiven Eigenschaften der atmosphärischen Luft, wenigstens zu einem großen Teile, davon herrühren, daß in ihr Spuren radioaktiver Emanation vorhanden sind, die aus den Materialien herkommen, aus denen sich der Erdboden zusammensetzt. Durch spätere Versuche[1]) wiesen Elster und Geitel in noch klarerer Weise die radioaktiven Eigenschaften der Bestandteile des Erdbodens nach. Als sie unter eine Glocke, die ein Elektroskop enthielt, einen kleinen Teller mit Pflanzenerde aus dem Garten ihrer Wohnung brachten, wurde die Zerstreuung sogleich merklich erhöht; sie wuchs dann während eines Zeitraums von zwei bis drei Tagen weiter, bis sie einen Höchstwert erreichte, der ungefähr gleich dem Dreifachen des normalen Wertes war. Diese Wirkung trat ein, einerlei ob die Erde feucht, oder ob sie vollkommen trocken war; auch zeigte sie keine merkliche Abnahme, wenn die Erdprobe bereits vor mehreren Monaten dem Boden entnommen worden war. Eine Probe Ton aus der Umgegend von Wolfenbüttel zeigte eine ähnliche Radioaktivität, während dagegen ein kalkhaltiger Quarzsand sich als merklich inaktiv erwies. Schließlich vermochten sie die Lumineszenz eines Schirms aus Sidotblende zu beobachten, den sie einige Stunden lang unter einer großen auf den Gartenboden gestülpten Metallglocke negativ elektrisch geladen erhalten hatten.

Alle diese Versuche bestätigten immer nachdrücklicher die Auffassung, daß der Ursprung der Erscheinungen der atmosphärischen Radioaktivität auf radioaktive Materialien zurückzuführen ist, die dem Erdboden entstammen.

Die seitens einer großen Anzahl von Physikern in den verschiedenen Ländern angestellten späteren Untersuchungen haben nur

1) Phys. Zeitschr. **4**, 96, 1902.

zur Stärkung dieser Hypothese beigetragen, welche nunmehr endgültig bewiesen ist.

Andererseits hatten nun Rutherford und Allen[1]), gleichfalls von der Auffassung ausgehend, daß die gesamten von Elster und Geitel beobachteten und in ihren ersten Veröffentlichungen über diesen Gegenstand beschriebenen Erscheinungen auf die Gegenwart einer radioaktiven Emanation in der Atmosphäre zurückzuführen seien, Untersuchungen angestellt, um die charakteristischen Eigenschaften der spontanen Leitfähigkeit der in einem geschlossenen Gefäß enthaltenen Luft und der induzierten Radioaktivität atmosphärischen Ursprungs festzustellen.

Das erste Ergebnis, zu dem sie gelangten, war der Nachweis, daß die Leitfähigkeit der Luft in einem geschlossenen Gefäß denselben Gesetzen folgt, die man an der durch Röntgenstrahlen und durch Becquerelstrahlen ionisierten Luft beobachtet. Dabei wandten sie folgende Beobachtungsmethode an: Sie untersuchten den Stromverlauf zwischen der inneren Wandung eines großen Metallzylinders, der mit dem einen Pol einer Sammlerbatterie verbunden war, und einem in der Achse dieses Zylinders enthaltenen isolierten Draht, der mit dem einen Quadrantenpaar eines Elektrometers nach Dolezalek verbunden war: Mit wachsender Potentialdifferenz wuchs die Stromstärke des durch das Gas gehenden Stroms zunächst proportional mit der Potentialdifferenz, dann aber langsamer, bis die sogenannte Sättigungsstromstärke erreicht war; dies ist ein Zeichen für den Ionen-Charakter der spontanen Leitfähigkeit der im Zylinder enthaltenen Luft.

Nachdem sie dies festgestellt hatten, gingen Rutherford und Allen dazu über, die charakteristischen Eigenschaften der induzierten atmosphärischen Aktivität zu untersuchen. Bei einer ersten Versuchsreihe exponierten sie eine Messingstange von ungefähr 8 Fuß Länge, die sie mittels einer großen Reibungselektrisiermaschine auf etwa 100000 Volt geladen hatten, mehrere Stunden lang vor einem Fenster. Dann wurde diese Stange in einen großen Metallzylinder der bereits geschilderten Art gebracht. Auf diese Weise stellten sie fest, daß sich nur bei negativer Ladung eine merkliche Aktivierung zeigte. Sie stellten dann weiterhin Versuche an, um die Eigenschaften dieser induzierten Aktivität zu bestimmen. Hierauf werde ich aber später bei der Besprechung der Natur des in der Atmosphäre enthaltenen radioaktiven Materials zurückkommen.

1) Phil. Mag., Dezember 1902.

Weitere Versuche über denselben Gegenstand, gleichfalls mit dem Zwecke, die kurz zuvor von Elster und Geitel festgestellten Tatsachen zu bestätigen, unternahmen Ebert und Ruf in München [1]). Diese Forscher fanden zunächst die Ergebnisse hinsichtlich der anormalen Leitfähigkeit der Kellerluft bestätigt, ohne daß es ihnen andererseits gelungen wäre, eine mögliche Fehlerquelle in der Gegenwart zufällig vorhandener Spuren radioaktiver Verunreinigungen zu finden. Sie wiederholten dann weiterhin die Versuche über die Aktivierung eines 60 m langen Metalldrahts nach dem von Elster und Geitel angegebenen Verfahren, und zwar sowohl in freier Luft als auch in einem Keller, und durchaus mit positiven Ergebnissen.

Inzwischen lenkten Elster und Geitel ihrerseits [2]) die Aufmerksamkeit der Physiker darauf, welch großes Interesse Messungsreihen über die induzierte atmosphärische Radioaktivität bieten würden, wenn sie systematisch angestellt würden, sei es nun an ein und demselben Orte während langer Zeiträume und demzufolge unter verschiedenen meteorologischen Bedingungen, oder sei es an Orten mit verschiedenem Klima. Zugleich begannen Elster und Geitel die Normen anzugeben, denen man ihrer Meinung nach bei derartigen Forschungen folgen müßte. Es empfiehlt sich, bei der Beschreibung dieser Normen zu verweilen, da sie mit ganz geringen formellen, aber nicht wesentlichen Abweichungen seitens der Mehrzahl aller Forscher befolgt worden sind, welche die atmosphärische Radioaktivität untersucht haben.

Das Instrumentarium besteht

1. aus einem Zerstreuungselektrometer mit auch unten geschlossenem Schutzzylinder, ähnlich dem bereits oben beschriebenen;
2. aus einer Zambonischen Hochspannungstrockensäule von ungefähr 2300 Volt Polspannung und den notwendigen Schaltvorrichtungen;
3. aus einem transportablen Hochspannungselektroskop nach Braunschem Prinzip, jedoch mit Bernsteinisolation und Natriumtrocknung;
4. aus einem Drahtnetzzylinder mit aufgewickeltem Drahte von etwa 20 m Länge, der in den geschlossenen Schutzzylinder des Zerstreuungsapparats eingeführt werden kann;
5. aus zwei Drahthaltern aus Ebonit mit Natriumtrocknung, die bei

1) Phys. Zeitschr. 4, 93, 1902.
2) Phys. Zeitschr. 4, 96, 1902.

geeigneter Behandlung selbst in den feuchtesten Räumen ihre Isolationsfähigkeit bewahren[1]).

Das ganze Instrumentarium ist so konstruiert, daß es sich zum bequemen Transport in einen einzigen Kasten verpacken läßt.

In derselben Mitteilung veröffentlichten Elster und Geitel die folgenden Beobachtungen, die sie gemacht hatten: Die Aktivität, wie sie durch die im Innern des Zylinders erzeugte Ionisation gemessen wird, ist zunächst proportional der Länge des Drahtes und innerhalb gewisser Grenzen unabhängig vom Durchmesser dieses Drahtes; sie ist ferner vollständig unabhängig von der Natur des Metalls, aus dem der Draht besteht; ja dieser kann sogar aus einer leitend gemachten Hanfschnur bestehen, denn eine solche verhält sich geradezu wie ein Metalldraht von denselben Abmessungen. Nach Angabe der Verfasser soll ferner die Aktivierung bei dünnen Drähten innerhalb einer Grenze von 2000 Volt praktisch unabhängig vom Werte des Potentials sein und nach einer Expositionsdauer von zwei Stunden ihren Höchstwert erreicht haben. Wir werden indessen weiterhin sehen, daß dies, wenigstens in einer großen Anzahl von Fällen, nicht zutrifft.

Aus der Anzahl Volt, um welche das Potential des Zerstreuungskörpers im geschlossenen Zylinder durch die seitens eines Drahts von bestimmter Länge und von $^1/_2$ mm Stärke ausgesandte Strahlung in einer bestimmten Zeit erniedrigt wird, kann man leicht die Potentialerniedrigung in Volt erhalten, welche die Längeneinheit des Drahtes in der Zeiteinheit hervorbringen würde. Elster und Geitel nennen diese Potentialerniedrigung, die ein Meter Draht in einer Stunde im Apparat hervorbringt, die Aktivierungszahl und bezeichnen sie mit dem Symbol *A*.

Damit indessen derartige Messungen untereinander vergleichbar seien, wird es offenbar erforderlich sein, daß sie sämtlich mit demselben Apparat oder mit durchaus identischen Apparaten ausgeführt werden. Jedenfalls gebe ich hier einige der Ergebnisse an, die Elster und Geitel gewonnen haben. Diese Ergebnisse bestätigen vollauf die bereits besprochene Hypothese in bezug auf die Herkunft der Emanation, welche die induzierte atmosphärische Radioaktivität hervorbringt, aus dem Erdboden.

Elster und Geitel fanden:

in einem geschlossenen Brunnenschacht von etwa

---

1) Diese Isolatoren sind später von Gockel vervollkommnet worden (siehe Phys. Zeitschr. 6, 328, 1905).

5 m^3, der seit mehreren Jahren geschlossen war . . . . $A = 2800$
in der Baumannshöhle im Harz . . . . . . $A = 1800$
in den Kellerräumen des Archivs zu Wolfenbüttel $A = 400$ bis 800
im Laboratorium, das mehrere Tage lang geschlossen gewesen war . . . . $A = 370$
im Keller eines benachbarten Hauses . . . . $A = 200$
in einer Sandsteinkasematte des Regensteins bei Blankenburg am Harz . . . . $A = 60$
im Obergeschoß des Laboratoriums zu Wolfenbüttel . . . . $A = 50$
im Physiksaal des Gymnasiums zu Wolfenbüttel $A = 14$.

Die Verfasser fügen hinzu, daß die in freier Luft gemachten Bestimmungen ziemlich verwickelte Ergebnisse liefern. Es ist ihnen bei diesen ersten Versuchen nicht möglich gewesen, einen klaren Zusammenhang zwischen der Aktivierungszahl A und den übrigen meteorologischen Elementen festzustellen. Wir werden hierauf aber später noch zurückkommen.

Durch einen neuen Versuch, der das Ergebnis des bereits von uns besprochenen Drachenversuchs bestätigt, zeigen Elster und Geitel schließlich, daß das elektrostatische Feld der Erde genügt, um die Erscheinung einer merklichen induzierten Aktivität an solchen Körpern hervorzurufen, die der freien Luft ausgesetzt worden sind. Ein Metalldraht wurde in einer Höhe von ungefähr 20 m über dem Erdboden zwischen zwei Häusern ausgespannt, die 32 m voneinander entfernt lagen, und bei schönem Wetter einige Tage lang sich selbst überlassen. Der für die Aktivierungszahl gefundene Wert betrug in diesem Falle $A = 2{,}5$. Eine in ähnlicher Weise behandelte Hanfschnur lieferte dasselbe Ergebnis.

In dieser Arbeit lenkten Elster und Geitel, wie bereits angedeutet, die Aufmerksamkeit auf das Interesse, das systematische Bestimmungen von A an verschiedenen Orten bieten würden, weil sie Andeutungen über die Änderung von A mit der geographischen Lage liefern könnten. Solche Untersuchungen sind von verschiedenen Forschern angestellt worden.

Da indessen der Wert von A an einem und demselben Orte infolge der Änderungen der meteorologischen Verhältnisse von einem Augenblick zum andern beträchtlich schwanken kann, so könnte nur der sich aus einer großen Anzahl von Beobachtungen ergebende Mittelwert einen genauen Hinweis in der angegebenen Richtung liefern.

Einstweilen teilten Elster und Geitel in der genannten Arbeit das Ergebnis einer Messungsreihe für A mit, die sie auf der Nordseeinsel Juist ausgeführt haben. Der von ihnen gefundene Mittelwert betrug $A = 6$; der höchste Wert war dabei $A = 15$ und der niedrigste $A = 1$.

Diesen Messungen von Elster und Geitel folgten dann viele andere, die an verschiedenen Orten von verschiedenen Forschern ausgeführt worden sind. Diese weiteren Messungen zeigten, daß sich die Aktivierungszahl von Ort zu Ort beträchtlich ändert. Man muß indessen wohl beachten, daß, wie bereits weiter oben gesagt wurde, alle Messungen mit einem und demselben Apparat, oder doch mit vollkommen identischen, also dieselben elektrischen Konstanten besitzenden Apparaten ausgeführt werden müßten, damit die Ergebnisse ähnlicher Messungen streng miteinander vergleichbar würden. Ferner rührt, wie wir weiterhin sehen werden, die induzierte atmosphärische Aktivität von verschiedenen Umwandlungsprodukten her, die verschiedenen radioaktiven Familien angehören. Aus diesem Grunde kann die Zahl A, welche die anfängliche Aktivität des Drahtes nach einer Expositionsdauer von einigen Stunden angibt, nur einen sehr angenäherten Begriff von dem radioaktiven Zustande der Atmosphäre geben. Wir werden weiterhin bei der Besprechung der Natur der in der Atmosphäre enthaltenen radioaktiven Substanzen Gelegenheit haben, auf diese Fragen zurückzukommen. Nichtsdestoweniger bietet es Interesse, hier die Ergebnisse mitzuteilen, welche die Forscher auf dem Gebiete der atmosphärischen Radioaktivität an verschiedenen Orten erhalten haben, Ergebnisse, die, wie bereits gesagt, jedenfalls die Änderung der Erscheinung von einem Ort zum andern zeigen.

Einer der ersten, die derartige Untersuchungen unternahmen, war Saake[1]). Er führte in den Monaten Februar, März und April 1903 eine Reihe von Bestimmungen von A im Hochtal von Arosa in der Schweiz aus. Dabei bediente er sich der kurz zuvor von Elster und Geitel angegebenen Methode mit dem Unterschied, daß er zur Aufladung des Drahtes auf ungefähr —2500 Volt eine kleine Influenzmaschine verwendete, und daß er die Expositionsdauer von 2 Stunden auf 30 Minuten herabsetzte. Seine 35 Bestimmungen der Aktivierungszahl geben als Mittelwert $A = 36{,}1$, bei einem höchsten Werte von $A = 123{,}3$ und einem niedrigsten von $A = 0{,}4$. Wenn man indessen dem Umstande Rechnung trägt, daß die Exposition des Drahtes bei den Versuchen von Saake nur eine halbe Stunde betrug, so wird man

1) Phys. Zeitschr. 4, 626, 1903.

die genannten Ergebnisse nicht unmittelbar mit denen vergleichen können, welche die Forscher erhalten haben, die in der Weise gearbeitet haben, wie es von Elster und Geitel angegeben worden ist. Die letztgenannten Verfasser geben an, daß man zu diesem Zwecke die von Saake erhaltenen Zahlenwerte mit 2,1 multiplizieren muß; tut man dies, so werden die Ergebnisse dieses Beobachters:

$$A_{\text{Mittel}} = 75{,}8$$
$$A_{\max} = 258{,}9$$
$$A_{\min} = 0{,}8;$$

der Höchstwert und der Mittelwert für A waren somit im Hochtale von Arosa, 1800 m über dem Meeresspiegel, beträchtlich höher als die entsprechenden in Wolfenbüttel und auf Juist erhaltenen Werte. Weiter stellte Saake fest, daß die Aktivierung, die er erhielt, wenn er einen Drachen, somit also das elektrostatische Erdfeld benutzte, viel größer war als die unter gleichen Verhältnissen in Wolfenbüttel und auf Juist gewonnene. Das läßt sich einerseits aus der größeren Menge des in der Atmosphäre vorhandenen radioaktiven Materials erklären, andererseits auch aus einem höheren Potentialgefälle per Meter, das rings um den Draht des Drachens ein Feld erzeugt, durch welches das radioaktive Material aus einem größeren Luftvolumen an den Draht herangeschafft wird. Auf diese Messungen von Saake folgten dann Untersuchungen von Elster und Geitel[1]) am Altjoch am Nordabhang der Bayerischen Alpen, 600 m über dem Meeresspiegel. Das Mittel aus neun an verschiedenen Tagen im Laufe des Monats Juli 1903 ausgeführten Bestimmungen lieferte folgende Ergebnisse:

$$A_{\text{Mittel}} = 137,$$
$$A_{\max} = 224,$$
$$A_{\min} = 92.$$

Zur selben Zeit stellte Simpson[2]) in Karasjok in Norwegen unter $69^0\,20'$ n. B. und $25^0\,30'$ ö. L. Messungen derselben Art an. Simpson verwendete ebenfalls die Methode von Elster und Geitel. Er exponierte einen 10 m langen Draht während zweier Stunden und hielt ihn mit Hilfe eines durch ein Gewicht betriebenen Kelvinschen Replenishers geladen. Das Potential des Drahtes betrug ungefähr 2250 Volt und schwankte zwischen einem Höchstwert von 2500 Volt und einem Mindestwert von 2000 Volt. Simpson führte im Verlaufe eines Jahres

1) Phys. Zeitschr. **5**, 11, 1904.

2) Proc. Roy. Soc. **73**, 209, 1904; 2. März 1905; Phys. Zeitschr. **6**, 270, 1905.

420 Beobachtungen aus; zu diesen kann man noch weitere 78 Beobachtungen hinzurechnen, die er in der benachbarten Stadt Hammerfest ausgeführt hat. Das erhaltene Ergebnis war

$$A_{Mittel} = 93{,}7.$$

Er erhielt ferner: $A_{max} = 312{,}0.$

Die Werte für A_{min} gibt Simpson nicht an. Aus den Versuchen von Simpson geht mit größter Deutlichkeit das Vorhandensein einer jährlichen Periode mit einem Maximum im Winter und einem Minimum im Sommer hervor.

Wir werden hierauf später noch zurückkommen. Es ist aber gut, schon jetzt darauf hinzuweisen, damit man sich klar macht, daß die Bestimmungen der Mittelwerte und der Grenzwerte von A für einen bestimmten Ort notgedrungen nur einen relativen Wert haben müssen, wenn die Versuche nicht einen sehr langen Zeitraum umfassen.

Weitere Bestimmungen von A, die eben deshalb wichtig sind, weil sie fast ein Jahr lang dauernd fortgesetzt worden sind, stellte Gockel[1]) vom Oktober 1903 bis zum August 1904 zu Freiburg in der Schweiz an. Gockel bildete das Mittel aus seinen um die Mittagszeit gemachten Beobachtungen und erhielt:

$$A_{Mittel} = 84,$$

bei $A_{max} = 420$

und $A_{min} = 10.$

Gockel stellte überdies fest, daß sich ein Körper unter dem alleinigen Einfluß des elektrostatischen Erdfeldes auf dem Brienzer Rothorn, 2300 m über dem Meere, sehr viel stärker aktivierte als nach den Versuchen von Saake in Arosa. Schenk[2]) fand in Halle a/S. aus einer Versuchsreihe die nachstehenden Werte:

$$A_{Mittel} = 14,$$

$$A_{max} = 31{,}12,$$

$$A_{min} = 3{,}96.$$

Brandes[3]) fand in Kiel einen Mittelwert von $A_{Mittel} = 7$. Brandes hob ferner mit Hilfe eines Drachens den negativ geladenen Draht auf 350 m Höhe und stellte dabei fest, daß der Gehalt an radioaktivem Material mit der Höhe anscheinend zunimmt. Man muß indessen bedenken, daß derartige Beobachtungen, wenn sie in der Atmosphäre einer Industriestadt wie Kiel angestellt werden, keine verall-

1) Phys. Zeitschr. 5, 591, 1904.
2) Dieses Jahrb. 2, 19, 1905.
3) Diss., Kiel 1905.

gemeinernden Schlußfolgerungen zulassen können. Die größere oder geringere Menge des in der Luft enthaltenen Staubes muß einen Einfluß auf die Leichtigkeit haben, mit welcher der Draht das aktive Material zu sammeln vermag. So führt auch Gockel[1]) die außergewöhnlich hohen Werte von A, die er bei solchen Gelegenheiten in Freiburg in der Schweiz erhalten hat, auf die außerordentliche Klarheit der Luft zurück, die man bei Föhn findet.

Den Ergebnissen, die man erhält, wenn man einen Drachen steigen läßt, müssen wir die Ergebnisse an die Seite stellen, die kürzlich Flemming[2]) nach seinen Versuchen im Freiballon veröffenlicht hat. Da bei derartigen Messungen im Ballon die Möglichkeit fehlt, eine Erdleitung zu beschaffen, und da andererseits das Potential des ganzen Aerostaten großen Schwankungen unterworfen ist, so nimmt Flemming seine Zuflucht zu einem geistreichen Auskunftsmittel. Dieses besteht darin, daß er an die Gondel des Ballons zwei 10 m lange parallele Drähte hängt, die er durch zwei Bleigewichte straff auseinander hält, und von denen er den einen mit dem positiven, den anderen mit dem negativen Pol einer Trockenbatterie verbindet. Diese Batterie war von der Firma Günther & Tegetmeyer in Braunschweig hergestellt worden und lieferte eine Potentialdifferenz von 2000 Volt. Das Feld wurde also zwischen den beiden Drähten erzeugt, und das radioaktive Material mußte sich, wenn es positiv geladen war, auf dem negativen Drahte ansammeln. Die Expositionszeit für die Drähte bewegte sich bei den in verschiedenen Höhen ausgeführten Versuchen zwischen einer Stunde und zwei Stunden. Die Aktivität wurde mit der üblichen Anordnung gemessen, wie sie Elster und Geitel angegeben haben. Das Ergebnis war, daß noch in Höhen von mehr als 3000 m merkliche Aktivierung erhalten wurde. Es wurden fünf Aufstiege von Berlin aus unternommen. In einem Falle wurde gefunden:

zwischen 1600 und 2500 m: $A = 5{,}0$,
und „ 2500 „ 3700 „ . $A = 3{,}1$.

In einem anderen Falle fand Flemming

zwischen 500 und 800 m: $A = 11{,}3$,
„ 900 „ 1200 „ $A = 3{,}4$,
und „ 1300 „ 1600 „ $A = 5{,}4$.

In einem weiteren Falle wurde ein ausnahmsweiser Wert gefunden nämlich

1) Die Luftelektrizität, S. 179.
2) Phys. Zeitschr. 9, 801, 1908.

zwischen 900 und 1100 m: $A = 23,0$,

während kurz zuvor

zwischen 500 und 700 m: $A = 0,41$

gefunden worden war. Bei einem weiteren Aufstieg fand Flemming schließlich nacheinander folgende Werte:

	zwischen	0	und	500	m:	$A = 1,64$,
	"	500	"	1000	"	$A = 3,4$,
	"	1000	"	1300	"	$A = 7,4$,
	"	1300	"	1500	"	$A = 4,8$,
	"	1500	"	1600	"	$A = 4,2$,
	"	1400	"	1500	"	$A = 4,7$
und	"	1250	"	1600	"	$A = 5,7$.

In der Tabelle, welche eine Gesamtübersicht über seine Versuche gibt, führt Flemming auch die Tageszeit der Aktivierung, den Barometerstand und die Temperatur zur gleichen Zeit in Berlin, die Windrichtung und die mittlere Geschwindigkeit des Ballons, sowie die Beschaffenheit des Himmels mit auf. Die Versuche sind aber nicht zahlreich genug, daß man aus ihnen weiteres schließen könnte als das tatsächliche Vorhandensein merklicher Mengen radioaktiven Materials in der Atmosphäre in großen Höhen.

Wenn wir die Aufzählung der an verschiedenen Orten ausgeführten Versuche zur Bestimmung von A weiter fortsetzen, so sehen wir, daß Gockel[1]) auf dem Brienzer Rothorn, in einer Höhe von 2300 m über dem Meeresspiegel,

$$A_{max} = 100$$
$$\text{und } A_{min} = 55$$

findet.

Elster und Geitel und Harms[2]) finden bei neun Beobachtungen, die sie in der Zeit vom 21. bis zum 30. August 1905 in Palma auf Mallorca ausgeführt haben,

$$A_{max} = 69,$$
$$A_{min} = 14$$
$$\text{und } A_{Mittel} = 30.$$

Lincke[3]) findet auf dem Großen Ozean:

$$A_{max} = 4,4$$
$$\text{und } A_{min} = 0,9$$

und in Swinemünde an der Ostseeküste:

$$A_{Mittel} = 36.$$

1) Phys. Zeitschr. 8, 701, 1907.

2) Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity, März 1906.

3) Gött. Nachr. 1906, S. 490.

Es bietet Interesse, diesen Ergebnissen noch die Ergebnisse einiger anderer Forscher beizufügen, die sich mit der Untersuchung der Erscheinungen der induzierten Radioaktivität auf dem Meere beschäftigt haben. Eigentliche Bestimmungen von A sind in diesen Fällen nicht systematisch vorgenommen worden. Die Untersuchungen von Runge[1]) sowie die von Pacini[2]), auf die ich in der Folge noch zurückzukommen Gelegenheit haben werde, scheinen darauf hinzudeuten, daß auch in beträchtlicher Entfernung von der Küste radioaktives Material in der Luft in merklicher Menge vorhanden ist. Dagegen hat Dike[3]) bei einigen Versuchen, die er im Verlaufe der magnetischen Kreuzfahrt der Yacht „Galilée" in den Jahren 1907 bis 1908 angestellt hat, eine merkliche Aktivierung des Drahtes auf hohem Meere nicht erhalten können. Dieses letzte Ergebnis bedarf indessen, wie Dike selbst sagt, in Anbetracht der wenig günstigen Bedingungen, unter denen die Versuche ausgeführt worden sind, noch der Bestätigung.

Die Ergebnisse der Bestimmungen von A lassen sich zu folgender Tabelle zusammenfassen:

Ort	A_{min}	A_{max}	A_{Mittel}	Beobachter
Juist	1	15	6	Elster und Geitel
Wolfenbüttel . .	4	64	20	„ „ „
Altjoch	92	224	137	„ „ „
Palma (Mallorca) .	14	69	30	Elster und Geitel und Harms
Arosa	0,8	258,9	75,8	Saake
Karasjok	—	432,0	93,7	Simpson
Hammerfest . . .	—	250	28	„
Freiburg (Schweiz)	10	420	84	Gockel
Brienzer Rothorn .	5,5	100	—	„
Halle a. S. . . .	3,96	31,12	14	Schenk
Kiel	—	—	7	Brandes
Swinemünde . . .	—	—	36	Lincke
Großer Ozean . .	4,4	0,9	—	„
Cookstraße . . .	—	—	40	Dike

Wie bereits oben gesagt wurde, muß man sich jedoch gegenwärtig halten, daß diese Bestimmungen von A, mit Ausnahme der wenigen Fälle, in denen die Versuche über einen langen Zeitraum ausgedehnt

1) Gött. Nachr., 11. Mai 1907.
2) N. Cim., Januar 1908.
3) Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity **13**, 119, 1908.

worden sind, nur einen sehr relativen Wert haben können. Abgesehen von dem Umstande, daß bei dieser Erscheinung mehr oder weniger sämtliche meteorologischen Faktoren in noch nicht recht aufgeklärter Weise mitspielen, muß man auch den Umstand berücksichtigen, daß an einem und demselben Orte die Werte von A sich nicht nur von einem Tage zum andern, sondern auch von einem Monat zum andern verändern können. So hat Simpson beispielsweise, wie bereits erwähnt, in Karasjok eine ganz deutlich hervortretende jährliche Periode gefunden, und vermutlich besteht auch an anderen Orten eine Periode. Weiter ist, wie gesagt, bei diesen Bestimmungen von A in keiner Weise die Natur der radioaktiven Produkte berücksichtigt, die sich an dem Drahte ansammeln, und diese Frage ist, wie wir in der Folge sehen werden, von großer Wichtigkeit für die Deutung, die wir den Ergebnissen ähnlicher Versuche zu geben haben.

Immerhin kann man, wie wir weiter unten noch näher sehen werden, infolge der Kürze der Aktivierungszeit diese Messungen als Bestimmungen des Gehalts der Atmosphäre an Umwandlungsprodukten des Radiums ansehen. Aus den angestellten Versuchen würde sich somit ergeben, daß der Gehalt an Radiumemanation allmählich abnimmt, wenn man von der Nordsee aus nach den Alpen zu fortschreitet. Dies ergibt sich auch aus einigen anderen Beobachtungen, beispielsweise aus denen von Simpson. Simpson hat nämlich in Hammerfest bei Winden, die vom Festlande herkamen, hohe Werte, und bei Winden, die vom Meere herkamen, kleine Werte von A beobachtet. Eine Ausnahme von dieser Regel, die aber nicht ausreicht, um sie zu entkräften, bildet die Beobachtung von Lüdeling[1]. Lüdeling findet nämlich in Swinemünde an der Ostsee höhere Werte für A, als Elster und Geitel in Wolfenbüttel erhalten haben.

Natur der in der Atmosphäre enthaltenen radioaktiven Substanzen.

Wir haben bisher nur von dem Vorkommen radioaktiver Erscheinungen in der Atmosphäre gesprochen, ohne auf Einzelheiten über die Natur dieser Radioaktivität einzugehen. Es wird nunmehr angebracht sein, die Frage nach der genaueren Natur jener Substanzen zu prüfen, auf deren Anwesenheit in der Luft wir diese Erscheinungen zurückführen.

Bevor wir indessen dazu übergehen, die Ergebnisse der nach dieser

1) Veröff. d. K. Preuß. Meteorol. Inst. 1905.

Richtung hin ausgeführten Arbeiten anzugeben, wird es sich empfehlen, ein paar kurze Bemerkungen vorauszuschicken: Zunächst werden wir, sofern wir die irdische Herkunft des gesamten in der Atmosphäre vorkommendea radioaktiven Materials annehmen wollen, auch annehmen müssen, daß die einzigen radioaktiven Produkte, die aus dem Erdboden in die Atmosphäre übergehen können, gasförmige Produkte, also die sogenannten Emanationen, sind. Das Material, das sich auf den Körpern niederschlägt, die der freien Luft ausgesetzt werden, ist fest und rührt vom Zerfall eben dieser Emanation her. Nun haben Rutherford und sämtliche Forscher, die sich mit dem Studium der Eigenschaften jener Materialien beschäftigt haben, die aus dem Zerfall der Emanationen hervorgehen, festgestellt, daß diese Materialien zwar sehr leicht infolge von Diffusion durch poröse Materialien und auch durch sehr dichte Filter hindurchgehen, daß dagegen das Material, auf welches die Erscheinungen der sogenannten induzierten Radioaktivität zurückzuführen sind, von einem einfachen Filter aus Glaswolle oder Watte vollständig zurückgehalten wird. Die Umwandlungsprodukte der Emanationen, die sich in der Atmosphäre finden, müssen infolgedessen ausschließlich das Ergebnis des Zerfalls jener Emanationen sein, die sich in früherer Zeit durch die Kapillaren des Erdreichs wie durch ein Filter hindurch in die Atmosphäre ergossen haben.

In der nachfolgenden Tabelle gebe ich die Liste der bisher bekannten radioaktiven Produkte an, die in der Atmosphäre vorhanden sein können (immer unter der Voraussetzung, daß diese ausschließlich irdischer Herkunft sind). Bei jedem Produkt habe ich die Natur der von ihm ausgesandten Strahlungen, den Wert der Zerfallskonstanten und die zugehörige charakteristische Periode hinzugesetzt.

Natürlich wird man die Möglichkeit nicht als ausgeschlossen betrachten dürfen, daß in der Atmosphäre noch unbekannte radioaktive Produkte vorkommen. Immerhin kann man sagen, daß bislang, trotzdem in manchen Fällen Anomalien beobachtet worden sind, die sich durch die Gegenwart der vorstehend aufgeführten Produkte allein schwer erklären lassen, noch nicht genügende Gründe vorliegen, um die Annahme von der Existenz weiterer, von den genannten verschiedener Substanzen zu rechtfertigen.

Wenn wir also an die Prüfung der Natur der in der Atmosphäre enthaltenen radioaktiven Produkte herangehen, so werden wir in erster Linie die Untersuchungen über die Natur der Emanationen in solcher Luft zu besprechen haben, die sich in den kapillaren Gängen des Erd-

Name des Produkts	Natur der Strahlen	λ in sec^{-1}	Charakteristische Periode	Bemerkungen
Radiumemanation .	α	$2{,}08 \cdot 10^{-6}$	3,86 Tage	gasförmig
Radium *A* . . .	α	$3{,}85 \cdot 10^{-3}$	3 Min.	fest
Radium *B* . . .	(α?), β	$4{,}33 \cdot 10^{-4}$	26,7 Min.	fest
Radium *C*. . . .	α, β, γ	$5{,}93 \cdot 10^{-4}$	19,5 Min.	fest
Radium *D* . . .	strahlenlos	$1{,}79 \cdot 10^{-10}$	12 Jahre	fest
—	—	—	—	In Ansehung der sehr langen Umwandlungsperiode d. Radium *D* erscheint es ausgeschlossen, daß seine späteren Produkte in wahrnehmbaren Mengen in der Atmosphäre vorkommen können.
Thoriumemanation	α	$1{,}28 \cdot 10^{-2}$	54 Sek.	gasförmig
Thorium *A* . . .	β	$1{,}81 \cdot 10^{-5}$	10,6 Stund.	fest
Thorium *B* . . .	α	$2.10 \cdot 10^{-4}$	55 Min.	fest
Thorium *C* . . .	α, β, γ	—	einige Sekund.	fest
(?)	—	—	—	—
Aktiniumemanation	α	$1.78 \cdot 10^{-1}$	3,9 Sek.	gasförmig
Aktinium *A* . . .	β	$3{,}21 \cdot 10^{-4}$	36 Min.	fest
Aktinium *B* . . .	α	$5{,}38 \cdot 10^{-3}$	2,15 Min.	fest
Aktinium *C* . . .	β, γ	$2{,}27 \cdot 10^{-3}$	5,1 Min.	fest
(?)	—	—	—	—

bodens eingeschlossen befindet; alsdann werden wir die Arbeiten zur Bestimmung der Natur der in der Atmosphäre vorkommenden radioaktiven Produkte Revue passieren lassen.

Eine der ersten Versuchsreihen, die dazu beigetragen haben, die Frage nach der Natur des in der Bodenluft und in der atmosphärischen Luft enthaltenen radioaktiven Materials aufzuklären, verdanken wir Ebert und Ewers[1]). Diese Forscher hatten ihre Versuche in der Absicht angestellt, Klarheit darüber zu gewinnen, ob die Erscheinungen, die Elster und Geitel an der aus dem Erdboden entnommenen Luft

1) Phys. Zeitschr. **4**, 162, 1902.

beobachtet hatten, auf besondere örtliche Bedingungen, beispielsweise auf das anormale Vorkommen von Spuren radioaktiver Substanzen im Boden von Wolfenbüttel, zurückzuführen seien, oder ob es sich bei ihnen um eine dem Erdreich verschiedener Gegenden gemeinsame Eigenschaft handle.

Zu diesem Zwecke wurde ein eisernes Rohr von 1,2 cm lichter Weite in den grasbedekten Erdboden des hinter dem Münchener Physikalischen Institut belegenen Gartens ungefähr 140 cm tief eingeführt. Die Bodenoberfläche rings um das Rohr wurde festgestampft und angegossen, so daß die durch das Rohr angesaugte Luft ausschließlich aus den tieferen Schichten des Erdreichs stammte. Diese Luft wurde in einen Glockengasometer aus Zinkblech von 43 Liter Inhalt eingeführt und dieser dann in das Institut hineingetragen. Darauf wurde die in dem Gasometer enthaltene Luft in eine Glasglocke von 60 Liter Fassungsvermögen übergeführt, die einen von einem zur Erde abgeleiteten Metalldrahtnetz umgebenen Zerstreuungsapparat nach Elster und Geitel enthielt. Das Elektroskop wurde mittels eines beweglichen Kontakts von der Außenseite der Glocke her aufgeladen. Zunächst wurden in diese Glocke, die gewöhnliche Laboratoriumsluft enthielt, 6,8 Liter Bodenluft eingebracht, die soeben erst aus dem Erdreich entnommen worden waren. Die Zerstreuung im Innern des Apparats begann sofort zu wachsen und erreichte einen Höchstwert, der 22 mal so groß war wie der Wert, der beobachtet worden war, als der Apparat nur die Zimmerluft enthielt. Nachdem die Zerstreuung diesen Höchstwert erreicht hatte, begann sie abzunehmen. Nach vier Tagen wurden weitere 6,8 Liter derselben Bodenluft eingeleitet, die inzwischen in dem Gasometer geblieben war. Dadurch wurde eine neue beträchtliche Leitfähigkeitszunahme in der Luft im Apparat hervorgerufen.

Die genannten Gelehrten wollten vor allen Dingen feststellen, ob diese Leitfähigkeit der Bodenluft wirklich von einer in ihr enthaltenen radioaktiven Emanation herrührte. Zu diesem Zwecke leiteten sie diese Luft, ehe sie sie in die Glocke einließen, durch ein starkes elektrostatisches Feld, um die in ihr bereits vorhandenen Ionen zu beseitigen. Sie fanden, daß die Leitfähigkeit dieser Luft durch dieses Verfahren nicht verändert wurde. Das bedeutete eine Bestätigung der Hypothese von der Gegenwart einer radioaktiven Emanation.

Bei Beobachtung des Verlaufs der Leitfähigkeit der Luft in der Glocke von dem Augenblicke an, wo zuerst eine Menge Bodenluft eingelassen wurde, zeigte sich, daß diese Leitfähigkeit, wie schon gesagt,

zu wachsen begann, bis sie einen Höchstwert erreichte. Darnach begann sie langsam nach einem asymptotischen Gesetz gegen Null hin abzunehmen, und zwar fiel sie in ungefähr 3,3 Tagen auf die Hälfte ihres Wertes; diese Periode weicht wenig von jener der Radiumemanation ab.

Wenn die genannten Verfasser dann in einem bestimmten Augenblick das Gemisch von Zimmerluft und Bodenluft aus der Glocke herausließen und es durch Zimmerluft allein ersetzten, so beobachteten sie, daß diese Zimmerluft eine merkliche Leitfähigkeit aufwies, die dann schnell abnahm, bis sie nach Verlauf einiger Stunden den der Zimmerluft zukommenden normalen Wert für die Leitfähigkeit erreichte. Diese Tatsache zeigte den Verfassern eine weitere Analogie zwischen der in der Bodenluft enthaltenen Emanation und der Radiumemanation; die letztere ruft bekanntlich eine induzierte Aktivität hervor, die dann im Laufe von einigen Stunden verschwindet.

Aber Ebert mußte in einer späteren Arbeit[1]) noch über eine andere Analogie zwischen der in der Bodenluft enthaltenen Emanation und der Radiumemanation berichten: Rutherford zeigte nämlich etwa um dieselbe Zeit, daß sich die Radiumemanation bei einer Temperatur kondensiert, die etwas höher ist als die Siedetemperatur der flüssigen Luft. Ebert ließ nun Bodenluft, die zuvor verflüssigt worden war, langsam verdampfen und fand dabei, daß der Rückstand an flüssiger Luft immer reicher an Emanation wurde, die sich erst mit den letzten Luftresten verflüchtigte. Ein anderes Verfahren besteht darin, die Bodenluft durch Röhren hindurchstreichen zu lassen, die in flüssige Luft eingetaucht sind: dadurch läßt man die Emanation sich an den Wandungen kondensieren, wo sie dann so lange festgehalten wird, bis man sie durch Erwärmung aus den Röhren entfernt.

Dieselben Wirkungen wurden, wenn auch in weniger hervortretendem Maße, mit Atmosphärenluft erhalten.

Das Vorhandensein von Radiumemanation in der Bodenluft ist schließlich an sehr zahlreichen Orten von verschiedenen Forschern nachgewiesen worden, beispielsweise von Bumstead und Wheeler in New Haven (USA.)[2]), von Brandes in Kiel[3]) und von vielen anderen Autoren.

1) Sitzungsber. d. Math.-Phys. Kl. d. Bayer. Akad. d. Wiss. **33**, 133, 1903.

2) Sill. Journ. **17**, 97, 1904.

3) Diss., Kiel 1905.

Bekanntlich ist die Radiumemanation in Flüssigkeiten, besonders in Wasser, löslich. Wenn also Radiumemanation tatsächlich das im Boden enthaltene radioaktive Gas ist, so müssen offenbar Spuren von ihr im Quellwasser im allgemeinen vorhanden sein. Dieser Tatbestand wurde zum erstenmal von Pochettino und Sella[1]) festgestellt; diese Gelehrten beobachteten nämlich, daß die Luft, die aus einem mit Leitungswasser der Römischen Wasserleitung betriebenen Gebläse kam, sich so verhielt, als ob in ihr eine radioaktive Emanation enthalten wäre. Später machte dann J. J. Thomson am Trinkwasser der städtischen Leitung zu Cambridge die gleiche Beobachtung[2]). Dasselbe beobachtete Himstedt, der außerdem zeigte[3]), daß die Temperatur, bei welcher sich diese Emanation kondensiert, dieselbe ist, bei der sich auch die Radiumemanation kondensiert. Adams unternahm dann eine genaue Bestimmung des Abklingungsgesetzes für die Aktivität der Luft, die durch das Wasser von Cambridge durchgeperlt war, das schon J. J. Thomson als radioaktiv befunden hatte; dabei fand Adams, daß dieses Gesetz Exponentialcharakter hatte, und daß die Aktivität in etwa 3,2 Tagen auf die Hälfte abnahm[4]). Schließlich haben dann zahlreiche Forscher die radioaktiven Eigenschaften der in einer sehr großen Anzahl von Mineral- und Thermalwassern enthaltenen Gase sowie auch jener Gase untersucht, die an manchen Stellen aus dem Erdreich entbunden werden; in allen diesen Fällen hat man Anzeichen gefunden, die zu der Annahme berechtigten, daß die Erscheinungen zum großen Teile von der Gegenwart von Radiumemanation herrühren. So ist man denn auch in den Gasen, die aus Rohpetroleum verschiedener Herkunft extrahiert wurden, sowie in den Gasen, die aus Gebläsen herauskamen, dem Vorkommen einer radioaktiven Emanation begegnet, die in ihren Eigenschaften der Radiumemanation ähnelt.

Es ist nun klar, daß die sämtlichen eben angeführten Fälle Quellen darstellen, aus denen sich die Atmosphäre frisch mit Emanation versieht.

Schließlich muß ich noch hinzufügen, daß die Untersuchungen, die besonders Strutt[5]) angestellt hat, zeigen, daß ungefähr sämtliche

1) Lincei Rendic. **11** (1), 527, 1902.
2) Phil. Mag. (6) **4**, 352, 1902.
3) Ber. d. Naturf.-Ges. Freiburg i. Breisgau **14**, 181, 1903; Phys. Zeitschr. **5**, 210, 1904; Ann. d. Phys. (4) **13**, 573, 1904.
4) Phil. Mag. (6) **6**, 563, 1903.
5) Proc. Roy. Soc. (A) **77**, 474, 1906; Nature **78**, 455, 1908.

Gesteine, vulkanische wie sedimentäre, merkliche Spuren von Radium enthalten, ein Umstand, durch den es erklärlich wird, weshalb sich die Emanation dieses Körpers so verbreitet im Schoße alles Erdreichs finden kann.

Selbst der Umstand, daß die charakteristische Abklingungszeit der Aktivität auf die Hälfte nicht immer der für die Radiumemanation gefundenen Abklingungszeit entspricht, ist kein vollgültiger Gegenbeweis gegen die Hypothese, daß das radioaktive Gas, dem man in den oben aufgezählten Fällen begegnet, wirklich Radiumemanation sei. Man muß sich nämlich gegenwärtig halten, daß bei den Bestimmungen an den Gasen, die aus dem Boden oder aus den Wasserproben entnommen worden sind, die Aktivität sehr gering ist, und daß kleine Fehlerquellen, welche die Ionisation im Meßapparat auch nur im geringsten zu verändern vermögen, verhältnismäßig beträchtlichen Einfluß auf den Wert der Entaktivierungskonstante ausüben können.

Die Erdrinde enthält also in spurenweiser Verteilung ziemlich überall Radium, dessen Emanation sich in die Atmosphäre verbreitet, und zwar teils unmittelbar aus dem Boden heraus, teils als Beimischung zu den Gasen der Quellen und der an gewissen bestimmten Orten auftretenden Ausströmungen. Hat sich diese Emanation einmal mit der atmosphärischen Luft vermischt, so unterliegt sie allmählich ihrem Zerfallsprozeß und bringt dabei die Reihe der in der weiter oben (S. 522) mitgeteilten Tabelle angegebenen späteren Zerfallsprodukte hervor.

Wir wollen nunmehr sehen, welche Beweise wir für das Vorhandensein anderer radioaktiver Substanzen im Zustande feiner Verteilung in der Erdrinde haben, Substanzen, die eine Emanation hervorbringen, die sich in die Atmosphäre zu ergießen vermag. Da sehen wir zunächst, daß die beiden einzigen uns bekannten Substanzen, die neben dem Radium eine Emanation hervorbringen, das Thorium und das Aktinium sind. In Wirklichkeit können wir nun nicht sagen, daß hier die Emanationen unmittelbar aus dem Zerfall der beiden Elemente Thorium und Aktinium entstehen. Es bestehen nämlich im einen wie im anderen Falle zwischen dem primären Element und der Emanation noch Umwandlungsprodukte, und zwar einerseits das Mesothorium I. das Mesothorium II, das Radiothorium und das Thorium X, andererseits das Aktinium X. Da aber alle diese Produkte bei gewöhnlichen Temperaturen nicht flüchtig sind, so können sie aus den weiter oben dargelegten Gründen in der Atmosphäre nicht in merklichen Mengen vorkommen, und wir brauchen uns daher mit ihnen nicht zu beschäftigen.

Wir beginnen mit der Thoriumemanation: Die Gegenwart dieses Gases läßt sich schwerer nachweisen als die der Radiumemanation, und zwar wegen der Schnelligkeit, mit der es zerfällt. Hierin ist meines Erachtens auch der Grund dafür zu suchen, weshalb das Vorkommen dieses Körpers im Zustande spurenweiser Verteilung ziemlich überall in der Natur bislang noch nicht so vollkommen erwiesen ist wie für das Radium. Immerhin hat man auch in diesem Falle bei verschiedenen Gelegenheiten unter Anwendung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln die Verbreitung dieses Körpers in der Erdrinde nachweisen können. Beispielsweise habe ich bei der Untersuchung der Produkte einiger Thermalquellen in Savoyen festgestellt, daß zwar das Wasser nur verhältnismäßig sehr geringe Spuren von Thoriumemanation enthielt, daß hingegen die Ablagerungen eine sehr beträchtliche Aktivität aufwiesen. Ich benutzte ein Versuchsverfahren, durch das sich das Vorkommen einer Emanation in diesem Schlamme nachweisen ließ, die eine hohe Zerfallsgeschwindigkeit besitzt; so konnte ich dann feststellen, daß der Schlamm Radiothorium enthielt. Da nun das Radiothorium ein Zerfallsprodukt des Thoriums ist, dessen Umwandlungsperiode, wie ich dargetan habe, 737 Tage beträgt, so bedingt sein Vorkommen in den Ablagerungen das Vorhandensein von Thorium in den Erdschichten, welche das Wasser durchströmt hat, ehe es zutage tritt. Auch andere Forscher haben dann festgestellt, daß der Schlamm mancher Thermalquellen Thoriumemanation hervorbringt. Das bedeutet offenbar, daß sich zusammen mit den Gasen dieser Thermalquellen eine gewisse Menge Thoriumemanation in die Atmosphäre ergießt.

Die weite Verbreitung des Thoriums in der Erdrinde wird aber durch die Tatsache erwiesen, daß man seine Emanation in verschiedenen Fällen in der Bodenluft hat nachweisen können. Der erste, der diesen Nachweis erbracht hat, war Dadourian in New Haven (Conn., USA.)[1]). Das von ihm angewandte Verfahren bestand darin, daß er einen ungefähr 50 m langen auf einen Rahmen aufgewickelten Draht im Innern eines in das Erdreich gegrabenen zylindrischen Loches von ungefähr 2 m Tiefe und 50 cm Durchmesser exponierte. Der Rahmen, auf den der Draht aufgewickelt war, hing mittels eines isolierenden Zapfens an einer Metallplatte, welche die Öffnung des Loches vollkommen verschloß. Die Aktivierung dauerte drei Stunden; während dieser Zeit wurde der Draht mit Hilfe einer Wimshurstschen Elektrisiermaschine negativ geladen.

1) Sill. Journ. 19, 16, 1905; Phys. Zeitschr. 6, 98, 1905.

Prüft man die Kurven für die Entaktivierung, die Dadourian erhalten hat, so sieht man, daß die Entaktivierung nach einem anfänglichen verhältnismäßig schnellen Abfall einen immer langsameren Verlauf annimmt. Man kann sagen, daß nach Verlauf von fünf Stunden die induzierte Aktivität mit rascher Umwandlung, das heißt die induzierte Aktivität vom Radium- (oder Aktinium-) typus, vollständig verschwunden war. In diesem Augenblicke betrug die übrig bleibende Aktivität, die der Draht aufwies, ungefähr 5 v. H. ihres Anfangswertes, der unmittelbar nach Ablauf der Aktivierungsperiode beobachtet worden war. Bei zwei weiteren Versuchen erhielt Dadourian für die charakteristische Abklingungszeit dieser zurückbleibenden Aktivität auf die Hälfte der Werte 10 Stunden 12 Minuten bzw. 10 Stunden 47 Minuten, also einen Mittelwert von $10^1/_2$ Stunden. Dieser Mittelwert liegt sehr nahe bei dem für die induzierte Thoriumaktivität festgestellten Werte.

Dadourian verglich dann den anfänglichen Verlauf der Entaktivierung in diesem Falle, also bei dem Versuche mit Bodenluft, mit dem anfänglichen Verlaufe der Entaktivierung eines Drahtes, der unter einer Glocke aktiviert wurde, in welche Radiumemanation und Thoriumemanation in ganz genau bestimmten Mengenverhältnissen eingelassen worden waren. Auf Grund dieser Vergleichung glaubte er schließen zu dürfen, daß die Bodenluft außer den beiden genannten Arten induzierter Aktivität noch eine dritte Art hervorbrachte, welche die Wirkung hatte, den Entaktivierungsprozeß während der ersten Stunden etwas zu verlangsamen. Diese Feststellung würde zu der Annahme führen, daß bei diesen Versuchen Produkte aus der Aktiniumfamilie mitgespielt haben.

Daß das Thorium in der Natur im Zustande spurenweiser Verteilung in den Gesteinen und im Erdreich verbreitet ist, ist schließlich in neuerer Zeit von Blanc durch eine Reihe von Untersuchungen direkt bewiesen worden, bei denen festgestellt wurde, in welchem Mengenverhältnis Thorium in der Masseneinheit einer gewissen Anzahl von Materialien verschiedener Natur und verschiedener Herkunft enthalten ist. Dabei wurde auch unmittelbar bewiesen, daß Thoriumemanation aus dem Erdboden von Rom hervordringt[1]). Ein Metalldraht wurde an einem Isolator unter einer Glocke aufgehängt, die eine bestimmte Fläche des Erdbodens bedeckte; der Draht wurde mittels einer Batterie kleiner Sammler auf ungefähr —500 Volt geladen gehalten.

1) Lincei Rendic. **17** (1), 101, 1908; Phys. Zeitschr. **9**, 294, 1908.

Wenn man die Gegenwart einer induzierten Aktivität vom Thoriumtypus nachweisen will, so hat man den Vorteil, daß man wegen des sehr langsamen Verschwindens dieser induzierten Aktivität die Aktivierungsperiode über einige Tage ausdehnen kann. So gelang der Nachweis, daß 75 bis 80 v. H. der gesamten induzierten Aktivität, die der Draht angenommen hatte, die charakteristischen Merkmale der induzierten Thoriumaktivität aufwies. Bei weiteren Versuchen wurde dann ein Vergleich zwischen den Mengen Thoriumemanation angestellt, die einerseits seitens der Pflanzenerde von Rom, andererseits seitens desselben Erdreiches nach inniger Vermengung mit einer bekannten Menge Thoriumhydrat ausgesandt wurden. Durch diese Vergleichung konnte festgestellt werden, daß die Menge Thoriumhydrat für jedes Gramm Erde, die erforderlich war, um die beobachtete Wirkung hervorzubringen, 0,0000145 Gramm betrug. Diese Zahl stellt einen Mindestwert für die im Erdreich tatsächlich vorhandene Thoriummenge dar, denn die Messungen wurden auf Grund der Emanationsmenge angestellt, die aus dem Erdreich entbunden wurde; dabei wurde als Vergleichsobjekt Thoriumhydrat verwendet, und Thoriumhydrat ist bekanntlich von sämtlichen Thoriumverbindungen die, welche das höchste Emanationsvermögen besitzt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) hat Blanc schließlich die Ergebnisse der Untersuchungen mitgeteilt, die er zum Nachweise des Vorkommens von Thorium in verschiedenen Gesteinsarten verschiedener Natur und Herkunft angestellt hat. Dabei hat er denn gefunden, daß die in diesen Gesteinen enthaltene Thoriummenge zwischen $8{,}28 \cdot 10^{-5}$ Gramm und $2{,}07 \cdot 10^{-5}$ Gramm auf ein Gramm schwankt, das sind Mengen von derselben Größenordnung wie die nach der oben beschriebenen und von der hier angewandten vollkommen verschiedenen Methode für die in der Pflanzenerde des Gartens des Physikalischen Instituts zu Rom gefundenen.

In einer in allerjüngster Zeit erschienenen Arbeit findet dann Joly[2]) Thoriummengen von derselben Größenordnung in verschiedenen Materialien, die er untersucht hat.

Es bleibt nun zu untersuchen, welche Anzeichen wir für das Vorkommen von Aktinium im Zustande der spurenweisen Verteilung in den Materialien haben, aus denen sich die Erdrinde zusammensetzt. Diese Anzeichen sind, um es gerade herauszusagen, viel spärlicher

1) Lincei Rendic. **18** (1), 241, 1909.
2) Phil. Mag., Mai 1909.

als die für Radium und für Thorium vorliegenden. Das ist aber wahrscheinlich auf die Schwierigkeit zurückzuführen, welche die Untersuchung der Aktiniumemanation bietet, da deren Lebensdauer außerordentlich kurz ist, sowie ferner darauf, daß die induzierte Aktivität des Aktiniums sehr leicht durch eine Beimengung induzierter Radium- und Thoriumaktivität verschleiert werden kann. Die induzierte Aktivität des Aktiniums hat nämlich eine nur wenig längere charakteristische Periode als die des Radiums. Überdies ist die Abscheidung des Aktiniums aus den Materialien, aus denen die verschiedenen Bodenarten bestehen, vom Gesichtspunkte der Radioaktivität aus schwierig wegen der großen Analogie, welche die chemischen Merkmale dieses Körpers mit denen des Thoriums aufweisen.

Nichtsdestoweniger ist das Vorkommen von Aktinium in der Erdrinde, abgesehen von den stark radioaktiven Mineralien, in denen es zuerst entdeckt worden ist, und zwar im Zustande spurenweiser Verteilung nicht nur durch die bereits oben angeführten Versuche von Dadourian nachgewiesen worden, sondern auch auf direktem Wege von Giesel[1]), der aktiniumhaltige Präparate aus der Pflanzenerde der Insel Capri auszuscheiden vermochte.

Wir gehen nunmehr dazu über, die Untersuchungen zu schildern, die dazu gedient haben, die Natur der in der Erdatmosphäre enthaltenen radioaktiven Produkte direkt zu identifizieren, denen einzeln, in größerem oder geringerem Maße, je nach Lage des Falles, die von Elster und Geitel entdeckten Erscheinungen der induzierten Radioaktivität zuzuschreiben sind. Ich habe bereits weiter oben auf eine Untersuchung hingewiesen, die Rutherford und Allen zu Montreal angestellt haben[2]), und zwar kurz nach der in Rede stehenden Entdeckung der beiden Wolfenbütteler Physiker. Rutherford und Allen haben nun nicht nur die Ergebnisse der letztgenannten Forscher vollauf bestätigt gefunden, sondern auch Versuche zur Bestimmung der Charakteristiken dieser induzierten Aktivität unternommen.

Ein Kupfer- oder Bleidraht von ungefähr 15 m Länge wurde in freier Luft exponiert und mittels einer durch einen Motor angetriebenen Wimshurstmaschine auf ein Potential aufgeladen, das zwischen —20000 Volt und —30000 Volt schwankte. Nach Beendigung der Aktivierungsperiode wurde der Draht auf einen Rahmen aufgewickelt und dieser dann in den bereits oben (S. 507) beschriebenen Prüf-

1) Phys. Zeitschr. 6, 205, 1905.
2) Phil. Mag. (6) 4, 704, 1902.

zylinder eingebracht. Auf diese Weise stellten Rutherford und Allen zunächst fest, daß die Anfangsaktivität, welche der Draht unmittelbar nach Beendigung der Exposition zeigte, innerhalb einiger Stunden um so größer war, je länger die Aktivierungsdauer gewesen war, und daß sie unabhängig von der Natur des Metalles war, aus dem der Draht bestand.

Was nun den Verlauf des Entaktivierungsvorganges anlangt, so bemerkten Rutherford und Allen, daß er nach einem Exponentialgesetz erfolgte, und daß die Periode für den Abfall auf die Hälfte der Aktivität ungefähr 45 Minuten betrug, ein Wert, der sehr stark von dem Werte abweicht, den die induzierte Thoriumaktivität aufweist, und sich mehr dem der Radiumaktivität zukommenden Werte nähert. Rutherford und Allen gehen indessen nicht weiter auf diese Frage ein und gehen zur Untersuchung der charakteristischen Eigenschaften der α-Strahlung über, die ein in freier Luft aktivierter Draht emittiert. Zu diesem Zwecke vergleichen sie die Kurven für die Absorption dieser Strahlung in Aluminium mit den entsprechenden Kurven für andere Becquerelstrahlenquellen. Es stellte sich dabei heraus, daß die α-Strahlung des Drahtes ein beträchtliches Durchdringungsvermögen besaß, das, nach Ansicht der genannten Forscher, selbst das Durchdringungsvermögen der α-Strahlen der induzierten Thorium- und Radiumaktivität übertraf.

Zu den ungefähr um die gleiche Zeit ausgeführten Versuchen über denselben Gegenstand gehören die von Ebert und Ruf[1]), durch welche, wie bereits erwähnt, vor allen Dingen die Ergebnisse bestätigt wurden, welche Elster und Geitel für die Kellerluft gefunden hatten, ohne daß Ebert und Ruf die Möglichkeit einer Fehlerquelle in der Gegenwart zufällig vorhandener Spuren radioaktiver Substanzen hätten finden können. Die Versuche wurden mit einem 60 m langen Metalldraht nach der von Elster und Geitel angegebenen Methode ausgeführt, und zwar sowohl in freier Luft als im Keller, und ergaben, daß die Entaktivierung dieses Drahtes nach einem ähnlichen Gesetze vor sich ging, wie es Rutherford und Allen gefunden hatten; die Aktivität sank nämlich in einem Zeitraum von 40 bis 50 Minuten auf die Hälfte herab.

Neben diesen Ergebnissen müssen auch die von Lusby und Ewing[2]) erhaltenen genannt werden. Diese Forscher haben als Wert

1) Phys. Zeitschr. 4, 93, 1902.
2) Proc. Roy. Soc. of New South Wales 15, 158, 1907.

für die charakteristische Abklingungszeit auf die Hälfte für Australien 41 Minuten angegeben, und zwar ist dies ein Mittelwert aus verschiedenen Versuchen an einem 10 m langen Kupferdraht, der drei Stunden lang auf —25000 Volt geladen worden war.

Ungefähr um dieselbe Zeit veröffentlichte Sella[1]) eine Reihe von Untersuchungen über die Erscheinungen der induzierten Radioaktivität. Sella stützte sich auf die von Rutherford aufgestellte Hypothese, nach welcher die induzierte Radioaktivität darauf beruhen soll, daß sich auf die Körper feste materielle Teilchen niederschlagen, die in der Luft umherschwirren und aus dem Zerfall der Atome der Emanation hervorgehen; von dieser Hypothese ausgehend, glaubte Sella, daß es möglich wäre, dieses feste Material, das in der Luft umherschwirrte, unter Verwendung der aus einer elektrisch geladenen Spitze frei werdenden elektrischen Ausströmung in derselben Weise zu sammeln, wie Kundt mit demselben Mittel die in der Luft enthaltenen Staubkörnchen zu sammeln und dabei die bekannten Kundtschen Figuren zu erhalten vermocht hatte. Es gelang Sella nun in der Tat, bei Versuchen mit Luft, die Thoriumemanation enthielt, das aus dem Zerfall dieser Emanation hervorgehende radioaktive Material auf einer mit der Ausströmung überzogenen Metallplatte niederzuschlagen und festzuhalten. Er konnte sogar dadurch, daß er die auf diese Weise aktivierte Platte vor eine photographische Platte hielt, nachweisen, daß das radioaktive Material auf der Metallplatte in ähnlicher Weise verteilt war, wie der Staub bei den Kundtschen Versuchen, und Figuren hervorbrachte, die Sella als radioaktive Kundtsche Figuren bezeichnete.

Dies sei nebenher gesagt, und wir wollen nunmehr zur atmosphärischen Radioaktivität zurückkehren. Da sehen wir denn, daß Sella dieses Aktivierungsverfahren auf das Studium der induzierten atmosphärischen Radioaktivität anwandte. Das Verfahren besteht in der Hauptsache darin, eine Platte mit dem einen Pole einer kräftigen Influenzmaschine zu verbinden und dieser Platte gegenüber eine oder mehrere mit dem anderen Pole verbundene Metallspitzen anzuordnen. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Aktivierung der Platte sowohl, wenn sie positiv, als wenn sie negativ geladen ist; immerhin ist es, um die Ausströmung zu erleichtern, vorzuziehen, die Spitzen negativ zu laden. Bei den Versuchen dieser Art hat die Ladung, welche die in der Luft vorhandenen Träger der induzierten Radioaktivität viel-

1) Lincei Rendic. **11** (1), 242, 369; (2), 81, 1902.

leicht ursprünglich haben, offenbar keinerlei Einfluß mehr. Es handelt sich hier nämlich um einen mechanischen Vorgang: Die Träger der induzierten Radioaktivität werden von dem Luftstrom, den die Ausströmung hervorruft, mitgerissen; sie gewinnen in der Nähe der Spitze eine Ladung vom Vorzeichen dieser letzteren und werden dann von der Ausströmung selbst mitgerissen und an die Platte geheftet.

Die Versuche von Sella wurden in einem Zimmer des Physikalischen Instituts zu Rom sowohl bei geöffneten wie bei geschlossenen Fenstern angestellt. Jegliche Gefahr einer Fehlerquelle von seiten der Gegenwart radioaktiver Substanzen im Laboratorium war ausgeschlossen. Die Untersuchung des Verlaufs des Aktivierungsvorganges einer verschieden lange Zeiten hindurch der Einwirkung der Ausströmung ausgesetzt gewesenen Platte sowie des Verlaufs des Entaktivierungsvorganges zeigte Gesetzmäßigkeiten, die von denen verschieden waren, die im Falle einer von Radium herrührenden induzierten Aktivität hätten erhalten werden müssen. Im Falle der Entaktivierung fallen die Kurven gleich anfangs weniger schnell ab als beim Radium, und der Vorgang verlangsamt sich mit der Zeit immer mehr. Diese Anomalie hat dann später ihre Erklärung durch die Versuche von Blanc gefunden, aus denen hervorgeht, daß die induzierte atmosphärische Aktivität in Rom von Umwandlungsprodukten des Radiums und des Thoriums herrührt, wie wir weiter unten noch eingehender zu sehen Gelegenheit haben werden. —

Im Jahre 1904 nahm Allen[1]) die Versuche wieder auf, die er früher in Gemeinschaft mit Rutherford begonnen hatte, und zwar beabsichtigte er, die Natur der in der Luft enthaltenen radioaktiven Emanation oder der Emanationen festzustellen. Zunächst versuchte er festzustellen, ob sich auch in diesem Falle das Gesetz für die Zunahme der Aktivität mit der Zeit bestätigt findet, das während der Aktivierungsperiode im Falle eines der Radiumemanation ausgesetzten Körpers gilt. Wenn das Abklingungsgesetz für die induzierte atmosphärische Aktivität einen Exponentialcharakter besitzt, wenn es also vom Typus der Formel

$$J_t = J_0\, e^{-\lambda t}$$

ist, wo J_t die Aktivität in einem beliebigen Zeitpunkte t, J_0 die maximale Aktivität, λ eine Konstante ist, so wird man für das Gesetz der Aktivitätszunahme während der Aktivierungsperiode eine Gleichung von der Form

1) Phil. Mag. (6) 7, 140, 1904.

$$J_t = J_0 \left(1 - e^{-\lambda t}\right)$$

erhalten müssen, in welcher J_0 der höchste Wert ist, den die Aktivität im Laufe der Zeit erreichen kann, und wo λ dieselbe Konstante ist wie zuvor.

Um dies festzustellen, exponierte Allen in freier Luft einen Kupferdraht von 60 m Länge, den er mittels einer Wimshurstmaschine auf —20000 Volt geladen hielt; die Aktivität maß er, wie üblich, in der Weise, daß er den Draht auf einen Rahmen aufwickelte und in eine Ionisierungskammer brachte.

Das Ergebnis war, daß die Aktivität mit der Zeit nach einem Exponentialgesetz zunahm, und zwar erreichte sie in ungefähr 60 Minuten den halben Betrag ihres maximalen Wertes.

Dieser Wert stimmt in nicht sehr befriedigender Weise zu dem Werte, den Rutherford und Allen bei ihren Messungen für das Abklingungsgesetz der induzierten Aktivität erhalten hatten, nämlich zu einem Werte von 40 bis 45 Minuten für die Zeit der Aktivitätsabnahme auf die Hälfte.

Allen stellte dann neue Versuche über das Abklingungsgesetz dieser Aktivität an. Diese Versuche führten zu ziemlich verwickelten Ergebnissen. Allen bestimmte nämlich dieses Gesetz nicht direkt an dem Drahte, sondern führte vielmehr die Messungen an verschiedenen Materialien aus, beispielsweise an Leder und an Filz, mit denen er den Draht abrieb. Die Entaktivierungsgeschwindigkeit schwankte von Fall zu Fall beträchtlich. Das beruhte offenbar auf dem Umstande, daß das radioaktive Material je nach der Natur des Stoffes, mit dem der Draht abgerieben wurde, in größerer oder geringerer Menge mit fortgenommen wurde, was vermutlich auch von der Natur dieses Materiales abhängt; ferner mußte das radioaktive Material auch je nach der mehr oder minder porösen Beschaffenheit dieses Stoffes mehr oder minder tief in ihn eindringen, und in der Tat schwankte das Verhältnis zwischen der durchdringungskräftigen und der wenig durchdringungskräftigen Strahlung je nach Lage des Falles beträchtlich.

Wenn die Oberfläche des Drahtes mit Ammoniak abgewaschen wurde, so zeigte der Rückstand aus der Verdampfung dieser Flüssigkeit das dem Drahte zukommende Abklingungsgesetz. Ebenso zeigten auch die Aschenrückstände der Kalzinierung eines Filzstückes, mit dem der Draht abgerieben worden war, dasselbe Gesetz für die Abnahme der Aktivität.

In der Folge führten dann auch Elster und Geitel[1]) genaue Messungen über das Gesetz der Entaktivierung eines Drahtes aus, der zu Wolfenbüttel ein paar Stunden lang in freier Luft aktiviert worden war. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse angeführt, welche sich aus zwei an verschiedenen Tagen vorgenommenen Bestimmungen ergeben haben:

Zeit	15′	30′	45′	60′	75′	90′	105′	120′
$J=$	45,4	36,1	25,9	21,1	16,6	13,2	8,5	6,9
$J=$	45,4	39,8	32,2	24,4	17,8	14,9	12,7	8,4
Mittel	45,4	38,0	29,1	22,8	17,2	14,1	10,6	7,7
Berechnet nach der Curieschen Formel	44,5	37,6	30,2	23,5	17,8	13,3	9,9	7,1
Δ	+0,9	+0,4	−1,1	−0,7	−0,6	+0,8	+0,7	+0,6

Die beiden letzten Zeilen dieser Tabelle geben den theoretischen Verlauf an, wie er sich auf Grund der Curieschen Formel[2]) für die induzierte Aktivität des Radiums berechnet, die folgendermaßen lautet:

$$J = J_0 \left[a\, e^{-\frac{t}{\Theta_1}} - (a-1)\, e^{-\frac{t}{\Theta_2}} \right];$$

in dieser Formel ist J_0 die anfängliche Aktivität bei Beendigung der Aktivierung, J die Intensität zur Zeit t, $a = 4{,}20$, $\Theta_1 = 2420''$ und $\Theta_2 = 1800''$. Man sieht, die Übereinstimmung zwischen dem Verlaufe des Entaktivierungsvorganges an einem Drahte, der in Wolfenbüttel zwei Stunden lang in freier Luft aktiviert worden war, einerseits und dem Verlaufe des Entaktivierungsvorganges an einem Körper, der bei Anwesenheit von Radiumemanation aktiviert worden war, andererseits, ist eine so gute, daß man annehmen kann, daß bei den Versuchen von Elster und Geitel ausschließlich die Umwandlungsprodukte dieser Emanation die Ursache der beobachteten Erscheinungen gewesen sind.

Dagegen läßt sich das für die Versuche von Rutherford und Allen, von denen im vorstehenden die Rede gewesen ist, nicht sagen, denn bei diesen Versuchen entfernt sich das Gesetz der Entaktivierung merklich von dem für die induzierte Aktivität des Radiums charakteristischen. Man kann den Beobachtungsergebnissen von Rutherford und Allen zwei Deutungen geben: Einmal kann man nämlich annehmen, daß die von den genannten Gelehrten an einem in

1) Phys. Zeitschr. **5**, 11, 1904.

2) S. Curie, Recherches sur les substances radioactives. Thèse de Doctorat, Paris 1903, S. 110.

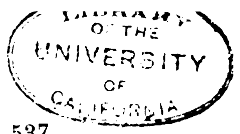
freier Luft exponiert gewesenen Drahte beobachtete Aktivität von einem bislang noch nicht bekannten radioaktiven Material herrührte, dessen Konstante von jener der bekannten Produkte verschieden ist; oder man kann annehmen — und diese Annahme dürfte wahrscheinlicher erscheinen —, daß diese Aktivität von der Gegenwart verschiedener bereits bekannter Materialien herrührte, die sich auf dem Drahte niedergeschlagen haben und jede für sich nach ihrem eigenen Gesetze zerfallen, wobei sie zusammen ein Abklingungsgesetz ergeben, das von dem Mengenverhältnis abhängig ist, in dem jede einzelne Materialgattung vertreten ist.

Der Umstand, daß die Abnahme der Aktivität des in freier Luft exponierten Drahtes bei den Versuchen von Rutherford und Allen einen langsameren, wenn auch dem für die induzierte Aktivität des Radiums charakteristischen ziemlich ähnlichen Verlauf zeigte, führte im Verein mit der seitens verschiedener Beobachter festgestellten Tatsache, daß in den kapillaren Adern des Erdreiches Radiumemanation vorkommt, ohne weiteres zu der Annahme, daß die induzierte Aktivität, welche ein in freier Luft exponierter Draht zeigt, von der zeitweiligen Anwesenheit von Umwandlungsprodukten des Radiums und langsamer sich umwandelnder Produkte, beispielsweise solchen des Thoriums, auf dem Draht herrühren könnte.

Der erste, der diese Annahme bestätigt fand, war Bumstead[1]), der in New Haven (Connectitut) die Aktivierungsversuche an einem Drahte in freier Luft wiederholte und dabei feststellen konnte, daß zwar anfänglich der Verlauf des Entaktivierungsvorganges merklich so erfolgte, wie er für den Fall sein müßte, daß der Draht in Gegenwart von Radiumemanation aktiviert worden wäre, daß hingegen im Laufe der Zeit der Verlauf des Entaktivierungsvorganges langsamer wurde und sich dabei mehr und mehr von dem für die induzierte Aktivität des Radiums charakteristischen Gesetze entfernte, bis schließlich, nach Ablauf einer gewissen Anzahl von Stunden, die Periode für das Abklingen der Radioaktivität auf die Hälfte $10^1/_3$ Stunden betrug, ein Wert, der dem bei der induzierten Aktivität des Thoriums zu beobachtenden sehr ähnlich ist.

Die Kurven I und III in Figur 1 zeigen den Verlauf des Entaktivierungsvorganges für den Fall eines 30 m langen Drahtes, der ungefähr drei Stunden lang mit einer negativen Ladung exponiert worden war, die einer Luftfunkenstrecke von 5 mm entsprach. Die Kurve IV

1) Sill. Journ. 18. Juli 1904.



stellt den Entaktivierungsvorgang für einen bei Anwesenheit von Radiumemanation exponierten Draht dar.

Es zeigt sich deutlich, daß an dem an der Luft exponierten Drahte eine langsam abklingende induzierte Aktivität vorhanden ist, die immer mehr hervortritt, in dem Maße, wie die Aktivität vom Radiumtypus allmählich verschwindet.

Um die Natur dieses langsam abklingenden radioaktiven Niederschlages zu bestimmen, wurde folgender Kunstgriff angewandt: Ein feiner Metalldraht von 200 m Länge wurde in der üblichen Weise aktiviert und darauf in den Ionisierungsapparat gebracht. Die be-

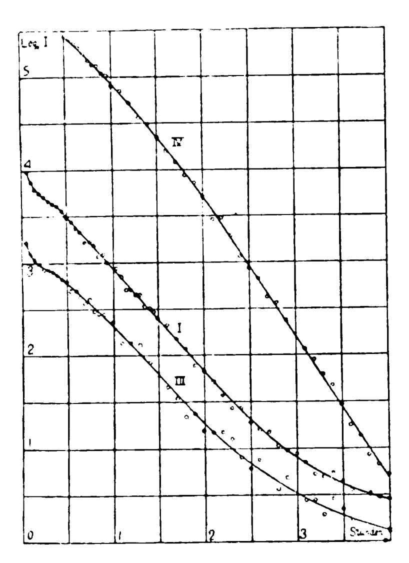


Fig. 1.

trächtliche Länge des aktivierten Drahtes gestattete, die durch ihn hervorgerufene Ionisation länger als 12 Stunden zu verfolgen. Aus Bestimmungen, die 5 und 12 Stunden nach Beendigung der Aktivierung ausgeführt wurden, also zu einer Zeit, wo man annehmen mußte, daß die induzierte Aktivität vom Radiumtypus auf einen zu vernachlässigenden Betrag gesunken war, konnte man ersehen, daß das Abklingungsgesetz für die übrig bleibende Aktivität des Drahtes Exponentialcharakter zeigte, und zwar betrug der mittlere Wert der Konstanten $\lambda = 0{,}067$, die Zeit in Stunden gemessen. Dieser Wert für λ entspricht einem Abfall der Aktivität auf

die Hälfte in $10^1/_3$ Stunden und nähert sich dem für die induzierte Aktivität des Thoriums charakteristischen Werte.

Bei Verwendung längerer Aktivierungszeiten, bei denen sich also an dem Drahte Produkte verhältnismäßig langsam verlaufender Umwandlungen ansammeln konnten, gelang es Bumstead, langsam abklingende induzierte Aktivität in beträchtlicher Menge zu erhalten. Die Konstante dieser induzierten Aktivität ergab sich zu $\lambda = 0{,}0616$; das entspricht einem Abfall auf die Hälfte in 11,2 Stunden, und dieser Wert liegt noch näher an dem für die induzierte Aktivität des Thoriums charakteristischen.

Bumstead bemerkt indessen, daß seine Beobachtungen über die induzierte atmosphärische Aktivität sich nicht in vollkommen befriedigender Weise durch die Annahme erklären lassen, daß in der Luft nur Umwandlungsprodukte des Radiums und des Thoriums vorhanden seien.

„In den folgenden Tabellen gibt die zweite Spalte die berechneten Werte der Ionisierung an, die sich nach dieser Annahme ergeben, wobei das Verhältnis der beiden Aktivitätsformen so gewählt worden ist, daß die beobachteten und berechneten Werte bei 1 Stunde und bei 4 Stunden miteinander übereinstimmen; für den vorliegenden Zweck hat man die Abnahme der Thoriumaktivität als exponentiell angenommen (in der ersten Zeit verhält es sich eigentlich nicht so), während sich die Abnahme der Radiumaktivität nach Kurve IV in der Figur ergibt. Die dritte Spalte ergibt die beobachteten Werte für entsprechende Zeiten, und die letzte Spalte die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten. Die erste Tabelle gibt die in Kurve I und die zweite die in Kurve III eingetragenen Versuche wieder."

Kurve I.

Angenommen:

bei 1 Stunde { Radiumaktivität = 17,0; Thoriumaktivität = 1,6 }

bei 4 Stunden { Radiumaktivität = 0,244; Thoriumaktivität = 1,324 }

t (Stunden)	Berechnet	Beobachtet	Differenz
1,0	18,6	18,6	0,00
1,5	11,1	10,8	+0,30
2,0	6,48	6,20	+0,28
2,5	3,81	3,69	+0,12
3,0	2,51	2,45	+0,06
3,5	1,89	1,84	+0,05
4,0	1,57	1,57	0,00

Kurve III.

Angenommen:

bei 1 Stunde { Radiumaktivität = 8,77; Thoriumaktivität = 1,23 }

bei 4 Stunden { Radiumaktivität = 0,12; Thoriumaktivität = 1,02 }

t (Stunden)	Berechnet	Beobachtet	Differenz
1,0	10,00	10,00	0,00
1,5	6,11	5,59	+0,16
2,0	3,73	3,33	+0,20
2,5	2,33	2,30	+0,03
3,0	1,67	1,67	0.00
3,5	1,32	1,32	0,00
4,0	1,14	1,14	0,00

Die Differenzen sind nun allerdings nicht groß, aber immerhin sieht man deutlich, wie der Verlauf der Kurven zeigt, daß in den beiden ersten Stunden die induzierte atmosphärische Aktivität schneller verschwindet, als ein Gemisch aus den induzierten Aktivitäten des Radiums und des Thoriums ergeben würde. Das kann nicht davon herrühren, daß in den vorstehend mitgeteilten Berechnungen angenommen worden ist, daß die induzierte Thoriumaktivität gleich von Anfang an gemäß dem bekannten Exponentialgesetz verschwinde, während dies in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Die anfängliche Abweichung, welche die induzierte Thoriumaktivität in um so stärker hervortretendem Maße zeigt, je kürzer die Aktivierungsperiode gewesen ist, und die sich nach der Theorie von Rutherford so gut erklären läßt, zeigt sich immer in Gestalt einer Verzögerung des Abklingens, das heißt also im entgegengesetzten Sinne wie die Abweichung, welche die induzierte atmosphärische Aktivität zeigt, auf welche hier hingewiesen wird. Die Gegenwart von Umwandlungsprodukten des Aktiniums in der Atmosphäre würde in Anbetracht der Abklingungsperiode dieser Aktivität für sich allein nicht ausreichen, um diese Abweichung zu erklären; zu deren Deutung erscheint vielmehr die Annahme erforderlich zu sein, daß bei den Versuchen von Bumstead ein radioaktives Produkt mitgespielt habe, dem eine verhältnismäßig schnelle Umwandlung eigen ist[1]).

1) Man muß sich übrigens die Frage vorlegen, ob diese Abweichung nicht einfach auf dem Umstande beruht, daß das Abklingungsgesetz zu Anfang durch den schnellen Zerfall des Radium A beeinflußt wird, das

Burbank[1]) hat die Ergebnisse einiger Versuche mitgeteilt, die er in Göttingen angestellt hat. Aus ihnen geht gleichfalls das Vorkommen von Umwandlungsprodukten des Thoriums in der dortigen Atmosphäre hervor. Die Methode bestand darin, einen Draht zu exponieren, der mit Hilfe einer Wimshurstschen Maschine auf ungefähr —6000 Volt geladen war. Die Pole der Maschine waren mit einer geeigneten Vakuumröhre verbunden (um das Potential des Drahtes konstant zu erhalten), und der positive Pol war außerdem zur Erde abgeleitet. Die Expositionsdauer des Drahtes wurde in einigen Fällen bis auf 24 Stunden ausgedehnt; das Abklingen der induzierten Aktivität konnte viele Stunden lang verfolgt werden. In jedem Falle war festzustellen, ähnlich wie es Bumstead festgestellt hatte, daß auf einen anfänglichen verhältnismäßig schnellen Abfall ein langsamer Abfall folgte, dessen charakteristische Zeit ungefähr 11 Stunden betrug, also der dem Abfall der induzierten Thoriumaktivität ähnlich war.

Inzwischen veröffentlichte Blanc die Ergebnisse seiner Versuche, welche die Bestimmung des Mengenverhältnisses zwischen den verschiedenen Arten induzierter Radioaktivität bezweckten, die sich an Körpern zeigten, welche zu Rom der freien Luft ausgesetzt worden waren.

In einer vorläufigen Mitteilung[2]) wurden die Ergebnisse veröffentlicht, welche bei Exposition eines mittels einer Batterie aus kleinen Sammlern auf ungefähr —500 Volt aufgeladenen Drahtes in freier Luft erhalten worden waren. Die Expositionszeiten für den Draht wurden auf drei Tage ausgedehnt, und die Ergebnisse waren stets von derselben Art: nach einem anfänglichen verhältnismäßig schnellen Abfall nahm der Entaktivierungsvorgang allmählich einen Exponentialverlauf an, dessen charakteristische Konstante innerhalb der Versuchsfehlergrenzen mit der für Thorium *A* geltenden identisch war, nämlich $\lambda = 1{,}81 \cdot 10^{-5} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$. Unter Benutzung dieser Konstanten war es leicht, durch Anwendung der bekannten Formel $J_t = J_0\, e^{-\lambda t}$ zu berechnen, wie groß der Wert der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus in dem Augenblicke sein müßte, in dem der Aktivierungsvorgang beendet wurde. Da nun die gesamte anfängliche Aktivität bekannt war, die der Draht besaß, so konnte demnach unmittelbar abgeleitet werden, wie groß der Wert der anfänglichen induzierten Aktivität

sich auf dem Drahte niederschlagen könnte, sobald es nur aus der in der Luft in der Umgebung des Drahtes vorhandenen Emanation entstanden ist.

1) Phys. Zeitschr. **6**, 436, 1905.

2) Phil. Mag., März 1907.

vom Radiumtypus gewesen wäre. (Dabei war natürlich die Möglichkeit des Vorhandenseins anderer radioaktiver Produkte nicht ausgeschlossen, die weder der Familie des Thoriums noch der Familie des Radiums angehörten.) Die Versuche ergaben, daß für den Fall eines in der eben beschriebenen Weise aktivierten Drahtes die induzierte Aktivität vom Thoriumtypus, die der Draht zu Anfang besaß, 70 bis 50 v. H. seiner gesamten Aktivität ausmachte.

In einer späteren Arbeit[1]) hat Blanc die endgültigen Ergebnisse seiner Untersuchungen veröffentlicht. Bekanntlich nimmt die Intensität der induzierten Aktivität, die sich an einem Körper zeigt, welcher den Emanationen des Radiums und des Thoriums ausgesetzt worden ist, mit zunehmender Aktivierungsdauer zu, und zwar so lange, bis sie nach einer gewissen Zeit einen Wert erreicht, den man praktisch als ein Maximum ansehen kann. Das läßt sich, wie man weiß, leicht durch die Annahme erklären, daß sich in jedem Augenblick auf dem Körper, der mit der Emanation in Berührung steht, neues radioaktives Material niederschlägt, das allmählich aus der Emanation selbst hervorgebracht wird, und daß der stationäre Zustand, oder, wie man zu sagen pflegt, der Zustand des radioaktiven Gleichgewichtes, gerade dann vorhanden ist, wenn in jedem Augenblicke die Entaktivierung des bereits niedergeschlagenen Materials durch den Niederschlag neuen aktiven Materials merklich aufgewogen wird.

Bezeichnet man mit α die Anzahl der Atome radioaktiven Materials, die zur Zeit t auf dem Körper vorhanden sind, welcher aktiviert wird, mit $\varkappa$ die Anzahl solcher Atome, die sich in der Zeiteinheit auf ihm niederschlagen, mit λ die charakteristische Zerfallskonstante dieses radioaktiven Materials, so kann man offenbar schreiben:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \varkappa - \lambda\alpha .$$

Hieraus ergibt sich dann:

$$\alpha = \frac{\varkappa}{\lambda}\left(1 - e^{-\lambda t}\right), \qquad (1)$$

wo die Zeit von dem Augenblicke an gerechnet wird, in welchem der Niederschlag des aktiven Materials an dem Drahte beginnt. Der Endwert von α ist demzufolge $\frac{\varkappa}{\lambda}$, und der Betrag von $\frac{99}{100}$ dieses Endwertes, den man praktisch als den Maximalwert ansehen kann, wird nach einer Zeit erreicht werden, die durch die Gleichung

$$e^{\lambda t} = 100$$

1) N. Cim. 14, September 1907 und Phys. Zeitschr. 9, 255, 1908.

gegeben ist. Die Zeiten, die erforderlich sind, damit der Maximalwert praktisch erreicht wird, sind somit für zwei radioaktive Materialien den ihnen zukommenden Zerfallskonstanten umgekehrt proportional. Vergegenwärtigen wir uns daher, daß für den Fall der induzierten Radiumaktivität gerade das Produkt Radium *C* mit seiner Zerfallskonstanten ($\lambda = 4{,}13 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1}) die Oberhand hat, während für den Fall der induzierten Thoriumaktivität gerade das Produkt Thorium *A* mit der Zerfallskonstante ($\lambda = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$ sec^{-1}) das Übergewicht hat, so erhalten wir das Ergebnis:

für Radium: . . . . $t = 3{,}1$ Stunden,
für Thorium: . . . . $t = 73{,}5$ Stunden.

Exponiert man also einen Körper in Gegenwart eines Gemisches aus Radiumemanation und Thoriumemanation von konstantem Mischungsverhältnis — wie man es beispielsweise dadurch erhalten könnte, daß man unter eine und dieselbe Glocke ein Radiumpräparat und ein Thoriumpräparat brächte —, so wird die induzierte Aktivität vom Radiumtypus nach 3,1 Stunden den Betrag von $\frac{99}{100}$ des Maximalwertes erreicht haben, den sie theoretisch nach unendlich langer Zeit erreichen müßte; um dagegen für die induzierte Thoriumaktivität dasselbe Ergebnis zu erreichen, wird man 73,5 Stunden warten müssen. Blanc wandte nun diese Überlegung auf den in Rede stehenden Fall an und versuchte an einem Drahte, den er mit einer bestimmten negativen Ladung der Luft aussetzte, die beiden genannten Arten induzierter Radioaktivität in genau bestimmten Mengenverhältnissen zu erhalten.

Die erste Bedingung, um brauchbare Ergebnisse zu gewinnen, war, so zu verfahren, daß die dem zu aktivierenden Drahte mitgeteilte Ladung sich während der ganzen Aktivierungsdauer nahezu konstant hielt. Zu diesem Zwecke wurde eine Batterie von 240 kleinen Sammlern benutzt, deren positiver Pol zur Erde abgeleitet war, während der negative Pol mit dem Drahte verbunden war. Die Konstanz der Ladung wurde mittels eines Elektroskops mit Aluminiumblättchen geprüft.

Ein Messingdraht von 0,8 mm Durchmesser und ungefähr 12 m Länge wurde nun der freien Luft ausgesetzt. Er wurde von Isolatoren aus Schwefel getragen, die so konstruiert waren, daß sich die Einflüsse der Feuchtigkeit nicht bemerkbar machten.

Nach Beendigung der Aktivierungsperiode wurde der Draht schnell auf einen Metallrahmen aufgewickelt und in einen Zerstreuungsapparat

gebracht. Die Ablesungen wurden 5 Minuten nach Beendigung der Aktivierung begonnen, das heißt 5 Minuten nach dem Augenblick, in welchem die Verbindung zwischen dem Drahte und dem negativen Pole der Sammlerbatterie aufgehoben wurde. Dann konnte der Wert

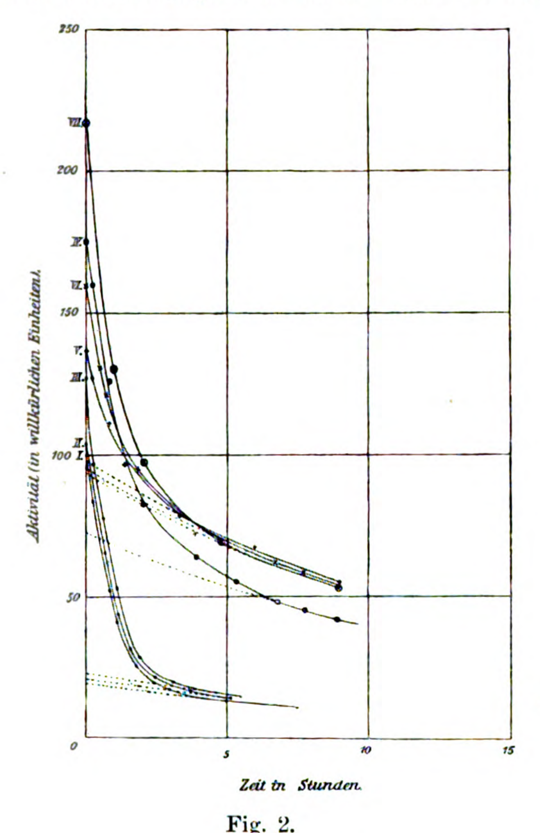


Fig. 2.

der Aktivität in diesem Augenblicke mit Leichtigkeit durch Extrapolation mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden.

Die Entaktivierungskurven, die einigen meiner Versuche entsprechen, sind in Fig. 2 wiedergegeben. In der Absicht, eine direkte Vergleichung der Werte für die Aktivität untereinander zu ermöglichen, habe ich den Anfangswert der Aktivität, den der Draht nach einer der Expositionen zeigte, mit 100 bezeichnet.

Die Kurven I, II, III beziehen sich auf Versuche, bei denen der Draht 3, bzw. 3,1 und 3,5 Stunden lang der Luft ausgesetzt worden

war. Sie zeigen, wie der Verlauf der Entaktivierung bei kurzen Expositionszeiten ist. Wie man leicht sieht, ist der Verlauf des Entaktivierungsvorganges während der ersten Stunden von der Art, wie ihn Rutherford und Allen für den Fall eines Drahtes beobachtet haben, der in Montreal in freier Luft aktiviert worden war. Die Aktivität nimmt nämlich in einer Zeit, die zwischen 45 und 50 Minuten schwanken kann, auf die Hälfte ab. In der Folgezeit wird dann der Entaktivierungsvorgang immer langsamer, bis die Kurve einen Verlauf annimmt, den man als dem Thoriumtypus angehörig bezeichnen kann, wenn die rasch abklingende induzierte Aktivität bis auf einen zu vernachlässigenden Betrag abgenommen hat. Es ist niemals möglich gewesen, einen Verlauf zu beobachten, der auf eine Zunahme oder eine stationäre Periode der induzierten Thoriumaktivität hindeutete, ähnlich wie man sie bei der induzierten Thoriumaktivität bei Aktivierungszeiten von wenigen Stunden beobachtet. Das kann übrigens nicht wundernehmen, wenn man bedenkt, daß diese Erscheinung nur dann auftritt, wenn das radioaktive Material, das sich auf dem zu aktivierenden Körper niederschlägt, zum größeren Teile unmittelbar aus dem Zerfall der Thoriumemanation herrührt, das heißt, wenn es Thorium *A* ist.

Die charakteristische Zunahme, die man nach kurzer Aktivierung in Luft mit einem Gehalt von Thoriumemanation beobachtet, rührt, wie dies Rutherford dargetan hat, davon her, daß das erste Zerfallsprodukt dieser Emanation das sogenannte Thorium *A* ist, dessen Zerfall nicht von der Emission von Strahlungen begleitet wird, welche die Luft zu ionisieren vermögen. Die für uns wahrnehmbaren Strahlungen treten erst bei den beiden nächstfolgenden Zerfallsstufen auf, nämlich beim Zerfall von Thorium *B* und von Thorium *C*. Es ist somit verständlich, daß ein Körper, wenn man ihn in solcher Luft aktiviert hat, in welcher die Produkte Thorium *B* und Thorium *C* noch nicht Zeit gehabt haben, sich zu bilden, eine Periode der Aktivitätszunahme aufweisen muß, die davon herrührt, daß sich auf ihm allmählich Thorium *B* und Thorium *C* bilden, die dann unter Emission wahrnehmbarer Strahlungen zerfallen. Was hingegen die Atmosphäre betrifft, so dürfen wir voraussetzen, daß sich in ihr die Produkte Thorium *A*, Thorium *B* und Thorium *C* merklich im radioaktiven Gleichgewicht befinden; aus diesem Grunde können wir an einem Drahte, der in freier Luft aktiviert worden ist, die eben besprochene anfängliche Zunahme der Aktivität nicht beobachten.

Aus dem Werte, den die Aktivität dann besitzt, wenn der Verlauf des Entaktivierungsvorganges die für die induzierte Thorium-

aktivität charakteristische Gesetzmäßigkeit aufweist, das heißt dann, wenn seit Beendigung der Aktivierung eine gewisse Anzahl von Stunden verstrichen ist, aus diesem Werte kann man unter Benutzung der charakteristischen Konstanten für das Thorium A ableiten, wie groß der Wert der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus unmittelbar nach Beendigung der Aktivierung sein müßte. Diese Werte werden in Fig. 2 durch die Punkte dargestellt, in denen die gestrichelten Kurvenzüge die Ordinatenachse treffen.

Wie ersichtlich, ist die Behauptung zulässig, daß unter den vorliegenden Verhältnissen 15 bis 20 v. H. der gesamten induzierten Aktivität. welche der Draht anfänglich aufwies, von den Umwandlungsprodukten des Thoriums — Thorium B und Thorium C — herrührten.

Kurve IV gibt den Verlauf des Entaktivierungsvorganges für einen Draht wieder, der 24 Stunden lang bei schönem Wetter der Luft ausgesetzt gewesen war. In diesem Falle kann man sagen, daß etwas mehr als 40 v. H. der anfänglichen Aktivität dem Thoriumtypus angehörten.

Die Kurven V, VI, VII zeigen, was man im allgemeinen erhält, wenn man die Aktivierungsperiode über drei Tage sich erstrecken läßt. Wie man sieht, kann unter solchen Bedingungen die induzierte Aktivität vom Thoriumtypus 40 bis 75 v. H. der gesamten Aktivität ausmachen, welche der Draht unmittelbar nach Beendigung der Aktivierung besitzt. Die Kurven V und VI beziehen sich nämlich auf die beiden Versuche, bei denen ich den geringsten bzw. den größten Anteil der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus bei Expositionsdauern von drei Tagen festgestellt habe.

Die Ergebnisse der Versuche mit drei Tage lang ununterbrochen fortgesetzter Aktivierung des Drahtes sind insofern interessant, als sie dazu dienen, uns eine Vorstellung von der wichtigen Rolle zu geben, welche die Umwandlungsprodukte der Thoriumfamilie bei jenem Teile der atmosphärischen Ionisation spielen, der von den durchdringungskräftigen Strahlungen herrührt, deren zuerst von Rutherford und von Cooke entdeckte und untersuchte Wirkungen in den letzten Jahren Gegenstand besonderer Forschungen gewesen sind. Die Oberfläche des Erdbodens befindet sich nämlich, von seltenen Ausnahmen abgesehen, in denselben Verhältnissen wie ein mit negativer Elektrizität geladener Körper, der beständig der Luft ausgesetzt ist. Fügen wir noch den Umstand hinzu, daß infolge der beträchtlichen Schnelligkeit, mit welcher die Thoriumemanation zerfällt, ihre Umwandlung in Thorium A fast ausschließlich in einer engbegrenzten Zone der Luft in der unmittelbaren

Nähe des Erdbodens erfolgen muß, so müssen wir hieraus schließen, daß, besonders an windfreien Tagen, der größere Teil des Thorium *A* unmittelbar nach seiner Entstehung unter der Einwirkung des elektrostatischen Erdfeldes auf dem Boden niedergeschlagen werden muß, wo das entstehende Thorium *C* einen beträchtlichen Teil der in der Atmosphäre zu beobachtenden durchdringungskräftigen Strahlung hervorbringen wird.

Wir kehren nunmehr zu den weiter oben mitgeteilten Ergebnissen zurück. Da müssen wir zunächst darauf hinweisen, daß es einen schweren Fehler bedeuten würde, wenn wir aus der Tatsache, daß an einem Drahte, der drei Tage lang der freien Luft ausgesetzt gewesen ist, 40 bis 75 v. H. der induzierten Aktivität dem Thoriumtypus angehören, den Schluß ziehen wollten, daß 40 und 75 v. H. der Ionisation, welche durch das in der Atmosphäre umherschwirrende feste radioaktive Material in der Volumeneinheit freier Luft hervorgerufen wird, von Umwandlungsprodukten des Thoriums herrühren. Es liegt nämlich auf der Hand, daß, wenn man einen Draht lange Zeit hindurch exponiert hat und ihn dann in den Zerstreuungsapparat einführt, daß man dann die Wirkungen beobachtet, die von den aus einem sehr beträchtlichen Luftvolumen stammenden Produkten der Thoriumfamilie herrühren, während man bei den Produkten des Radiums wegen ihres schnellen Zerfalles nur die Gegenwart solchen Materials beobachtet, das aus der Luft stammt, die während der letzten zwei oder drei Stunden der Expositionszeit in der Nähe des Drahtes vorbeigestrichen ist.

Um zur Lösung des Problems zu gelangen, das in der Bestimmung des Verhältnisses zwischen der Anzahl der Ionen besteht, die in der Volumeneinheit atmosphärischer Luft seitens der Umwandlungsprodukte des Radiums und des Thoriums gebildet werden, die in dieser Atmosphäre teils frei, teils mit Staubteilchen vereinigt, umherschwirren, müssen wir nachstehenden Gedankengang verfolgen:

Die — durch die α-Strahlen gemessene — ionisierende Wirkung J, die von einer bestimmten Gattung radioaktiver Produkte herrührt, ist der Anzahl ε der in der Volumeneinheit der Atmosphäre enthaltenen Atome dieser Produkte proportional. Es gilt somit die Gleichung:

$$J = m\,\varepsilon\,.$$

Andererseits ist die in Gleichung (1) auftretende Größe $\varkappa$ gleichfalls ε proportional, und es ist demnach:

$$\varkappa = \mu\,\varepsilon\,.$$

Hier sind m und μ Proportionalitätskonstanten. Wenn nun der Draht,

auf dem sich die radioaktiven Produkte niederschlagen, eine Zeit t hindurch exponiert gewesen ist, so wird die Anzahl α der an ihm vorhandenen Atome durch die Gleichung

$$\alpha = \frac{\varkappa}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})$$

gegeben sein, und die Aktivität, die der Draht besitzt, wird durch die Gleichung

$$a = m \frac{\varkappa}{\lambda}(1 - e^{-\lambda t})$$

gegeben sein, wo m dieselbe Konstante ist wie zuvor.

Daraus folgt: Wenn wir die von zwei verschiedenen radioaktiven Produkten herrührenden ionisierenden Wirkungen in der Atmosphäre J und J', betrachten, so erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{J}{J'} = \frac{a}{a'} \frac{\lambda}{\lambda'} \frac{\mu'}{\mu} \frac{1 - e^{-\lambda' t}}{1 - e^{-\lambda t}}.$$

Wollen wir also den Wert für das Verhältnis $\frac{J}{J'}$ aus dem Werte für das Verhältnis $\frac{a}{a'}$ ableiten, so müssen wir offenbar auch den Wert des Verhältnisses $\frac{\mu'}{\mu}$ kennen. Dieser hängt nun von einer Größe ab, die wir als Diffusionskoeffizienten bezeichnen können, oder für den Fall, daß der zu aktivierende Körper negativ geladen ist, von der spezifischen Geschwindigkeit, welche das radioaktive Material unter der Einwirkung des Feldes erlangt.

Da nun die Bestimmung von μ und μ' schwierig ist, so habe ich meine Zuflucht zu einem Hilfsmittel genommen, durch das ich sämtliche radioaktiven Produkte jeglicher Art, die in der Luft vorhanden sind, in gleicher Stärke auffangen kann.

Nehmen wir einmal an, wir könnten in einem gegebenen Augenblicke sämtliche in einem gegebenen Volumen Luft enthaltenen Produkte auf dem zu aktivierenden Körper niederschlagen, so würden wir für die Aktivitäten des Körpers die Beziehung

$$\frac{a}{a'} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{J}{J'} \tag{2}$$

erhalten. Um diese Verhältnisse zu verwirklichen, wandte ich zur Aktivierung des Körpers ein Verfahren an, das zum ersten Male von **Sella** angegeben und von ihm bei seinen Untersuchungen über die induzierte Aktivität angewendet worden ist, deren ich hier bereits Erwähnung getan habe. Dieses Verfahren gründet sich auf die schon

erwähnte Eigenschaft der elektrischen Ausströmung aus einer mit einem der Pole einer Elektrisiermaschine verbundenen Spitze, auf einer mit dem anderen Pole verbundenen und der Spitze gegenüber angeordneten Platte das radioaktive Material niederzuschlagen und festzuhalten, das sich in der Luft suspendiert findet.

Eine derartige Methode gibt uns also die Sicherheit, daß die in der Luft enthaltenen aktiven Teilchen, mögen sie hinsichtlich ihrer Masse und ihrer Ladung so verschieden sein, wie sie nur wollen, unterschiedslos auf der Platte festgehalten werden, die der Spitze gegenübersteht.

Diese Ansicht wird übrigens durch die Versuche von Sella vollkommen bestätigt. Bei diesen Versuchen wurde die Luft in einem Gefäße, das Thoriumoxyd enthielt, durch eine Ausströmung von kurzer Dauer von dem in ihr vorhandenen radioaktiven Material befreit. Andererseits haben weitere Versuche dargetan, daß auch bei Luft, die Radiumemanation enthält, die Produkte Radium A, Radium B und Radium C unterschiedslos auf einer von der Ausströmung überzogenen Platte festgehalten werden.

Um bei Versuchen mit atmosphärischer Luft merkliche Aktivierungen zu erhalten, muß indessen die Luftmenge, der man das radioaktive Material entnimmt, verhältnismäßig groß sein, und man muß eine kräftige Ausströmung anwenden. Bei den vorliegenden Versuchen gelangte eine Wimshurstmaschine mit 38 Platten zur Verwendung, die mittels eines Motors angetrieben wurde. Der negative Pol der Maschine wurde mit einer kleinen Metallscheibe verbunden, die mit drei Nadeln versehen war; diese standen in ungefähr 5 cm Abstand einer zweiten mit Stanniol überzogenen Metallscheibe gegenüber, die ihrerseits mit dem positiven Pole der Maschine verbunden war. Nach einer Aktivierung von einigen Stunden, die auf demselben Balkon vorgenommen wurde, auf dem auch die Aktivierungen des Drahtes ausgeführt worden waren, wurde die Stanniolscheibe in das Gehäuse eines Elektroskops gebracht. Aus den dabei gewonnenen Kurven für die Entaktivierung konnte dann durch Wiederholung der soeben angestellten Überlegung leicht die ionisierende Wirkung bestimmt werden, die jede einzelne Gattung radioaktiven Materials bei Beendigung der Aktivierung erzeugte, also die Werte der in der Formel (2) auftretenden Größen a und a'. Durch Einsetzen der jedem einzelnen Versuche entsprechenden Werte für a, a' und t in diese Formel konnte dann festgestellt werden, daß die Menge der in der atmosphärischen Luft in 6 m Höhe über dem Erdboden zu Rom seitens der Umwandlungsprodukte

der Thoriumemanation, die in der Luft umherschwirren, erzeugten Ionen, je nach den täglichen Verhältnissen, 4 bis 8 v. H. von der Menge derer betrug, welche daselbst seitens der in der Luft umherschwirrenden Umwandlungsprodukte der Radiumemanation erzeugt werden.

Diese Bestimmungen wurden auf Grund der seitens der α-Strahlen hervorgebrachten Ionisation ausgeführt. Die Wirkung dieser Strahlen ist bei derartigen Messungen überwiegend. Diese Bestimmungen bleiben auch gültig, wenn man die Ionisation betrachten will, die seitens der durchdringungskräftigeren Strahlungen vom β- und γ-Typus hervorgerufen wird, denn sowohl in der Reihe der Produkte Radium A, Radium B und Radium C, als auch in der Reihe der Produkte Thorium A, Thorium B und Thorium C (der einzigen, die hier in Betracht gezogen sind) sind je zwei enthalten, welche α-Strahlen aussenden, je zwei, welche β-Strahlen aussenden, und je eines, welches γ-Strahlen aussendet. Wir können daher in erster Annäherung sagen, wenn der Wert des oben genannten Verhältnisses für eine dieser Strahlungsgattungen festgestellt ist, so ist er auch für die anderen festgestellt.

Aus den Ergebnissen der angeführten Arbeit ließen sich somit folgende Schlüsse ziehen:

Betrachtet man die Ionisation, welche in der Volumeneinheit atmosphärischer Luft in der Nähe der Erdoberfläche erzeugt wird, so sieht man, daß sie von verschiedenen Ursachen (radioaktiver Natur) herrühren kann, nämlich:

1. Von radioaktiven Emanationen; von diesen kann die Radiumemanation wegen ihres langsamen Zerfalles in einer verhältnismäßig ausgedehnten Zone der Atmosphäre merkliche Wirkungen hervorbringen; die Thoriumemanation hingegen — und erst recht die Aktiniumemanation, sofern solche vorhanden ist — kann merkliche Wirkungen nur in unmittelbarer Nähe des Bodens hervorrufen;

2. von festen Umwandlungsprodukten der Emanationen, welche in der Atmosphäre umherschwirren, sei es nun in freiem Zustande, sei es mit Staubteilchen vereint. Wegen ihres Bestrebens, sich an feste Körper, in deren Nähe sie geraten, anzusetzen, können diese Umwandlungsprodukte der Emanationen nicht fertig gebildet aus dem Boden hervorkommen. Es muß daher die gesamte Menge der in der Luft vorhandenen Produkte dieser Art aus dem Zerfall der Emanationen herrühren, die aus dem Boden in die Luft übergegangen sind. Man kann annehmen, daß unter normalen Verhältnissen von der gesamten Anzahl der aus dieser Ursache in der Volumeneinheit der Luft

in ungefähr 6 m Höhe über dem Boden in einem großen Garten zu Rom gebildeten Ionen 4 bis 10 v. H. von den Umwandlungsprodukten der Thoriumemanation herrühren;

3. Von den Umwandlungsprodukten der Emanationen, die an solchen Körpern niedergeschlagen werden, welche dauernd der Luft ausgesetzt bleiben. Nun schwankt an einem zu einem negativen Potential von ungefähr —450 Volt aufgeladenen Körper, der dauernd auf einer Plattform, 6 m über der Erdoberfläche, zu Rom der Luft ausgesetzt ist, der Anteil der induzierten Radioaktivität vom Thoriumtypus, wie wir gesehen haben, zwischen 40 und 75 v. H. der gesamten induzierten Aktivität. Aber der Umstand, daß bei diesen Versuchen der Körper negativ geladen war, gestattet uns nicht die Schlußfolgerung, daß der prozentische Anteil der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus auch bei ungeladenen Körpern zwischen diesen Grenzen schwanken muß.

Bedenkt man indessen, daß die Umwandlung der Thoriumemanation, zumal an windstillen Tagen, zum größten Teile in unmittelbarer Nähe des Erdbodens vor sich gehen muß, so ist der Schluß gestattet, daß infolge des elektrostatischen Erdfeldes die Oberfläche des Bodens den größeren Teil des Thorium *A* unmittelbar nach seiner Bildung aufnehmen wird. Da nun die γ-Strahlen nur an den Produkten Radium *C* und Thorium *C* auftreten, so ist die Annahme zulässig, daß ein großer Teil der von Rutherford und Cooke entdeckten durchdringungskräftigen Strahlungen, soweit sie aus dem Erdreich stammmen, von Thorium *C* herrührt.

Eine Reihe interessanter Untersuchungen über die Natur des radioaktiven Materials in der Atmosphäre hat Jaufmann[1]) am Meteorologischen Hochobservatorium auf der Zugspitze, 2964 m über dem Meeresspiegel, vom 15. September 1905 bis zum 1. September 1906 ausgeführt. Die Methode bestand darin, daß ein Metalldraht auf der Plattform des Observatoriumturmes exponiert wurde; die Aktivierung erfolgte unter der Einwirkung des starken elektrostatischen Erdfeldes. Die Entaktivierungskurven zeigten stets einen Verlauf, der dem für die induzierte Aktivität des Radiums charakteristischen sehr ähnlich ist. Die induzierte Aktivität vom Thoriumtypus war zwar vorhanden, zeigte sich aber nur in verhältnismäßig sehr geringem Grade. Es war ferner auch das Vorhandensein von Umwandlungsprodukten des Aktiniums hier nicht ausgeschlossen.

Um dieselbe Zeit veröffentlichte Gockel[2]) seinerseits die Ergeb-

1) Meteorol. Zeitschr. 24, 337, 1907.

2) Phys. Zeitschr. 8, 701, 1907.

nisse einer Reihe von Untersuchungen, die er zu Freiburg in der Schweiz und auf dem Brienzer Rothorn, 2300 m über dem Meeresspiegel, ausgeführt hatte. Auf die Ergebnisse Gockels, soweit sie sich auf die Bestimmungen der Größe A gemäß der Methode von Elster und Geitel beziehen, habe ich bereits hinzuweisen Gelegenheit gehabt. In diesen Untersuchungen werden aber auch Ergebnisse von großem Interesse mitgeteilt, welche die Natur des in der Atmosphäre enthaltenen radioaktiven Materials betreffen.

Gockel exponierte einen 20 m langen und 0,5 mm starken Draht, der mittels einer Elster und Geitelschen Hochspannungssäule auf ungefähr —2000 Volt geladen wurde. Gockel nahm auch Aktivierungen einfach unter der Einwirkung des elektrostatischen Erdfeldes vor; das geschah besonders auf dem Brienzer Rothorn, aber auch in Freiburg. Auf dem Brienzer Rothorn genügte es, den Draht 24 Stunden hindurch 2 bis 3 m hoch über dem Boden exponiert zu lassen, um eine beträchtliche Aktivierung vom Thoriumtypus zu erhalten. In Freiburg wurde bei einer Expositionszeit des Drahtes von 40 Stunden, 4 bis 5 m über der Erde, eine Aktivierung gewonnen, die noch 9 Stunden nach beendeter Exposition des Drahtes an der Luft wahrnehmbar war, und die charakteristischen Merkmale der induzierten Thoriumaktivität aufwies. Mit positiver Ladung wurde irgendwelche Aktivierung nicht beobachtet.

Die Abklingungskurven zeigten sowohl für die in Freiburg als auch für die auf dem Brienzer Rothorn angestellten Versuche folgenden Charakter: In der ersten halben Stunde erweist sich die Entaktivierung als unregelmäßig; während der beiden nächstfolgenden Stunden ist das Abklingungsgesetz ein Exponentialgesetz, und zwar beträgt die Halbwertskonstante ungefähr 1 Stunde, also etwa doppelt soviel wie die charakteristische Konstante für die induzierte Aktivität des Radiums. In der vierten und fünften Stunde wird die Entaktivierung wiederum unregelmäßig, bis schließlich nach der fünften Stunde der Verlauf des Vorganges abermals exponentiell wird, und zwar beträgt jetzt die Halbwertskonstante ungefähr 10 bis $11^1/_2$ Stunden.

Die Gestalt der Entaktivierungskurve wechselt natürlich mit wechselndem Mengenverhältnis der vorhandenen induzierten Aktivitäten vom Radiumtypus und vom Thoriumtypus, und wenn, wie gelegentlich beobachtet werden konnte, die induzierte Thoriumaktivität 50 bis 60 v. H. der induzierten Aktivität ausmachte, welche der Draht zu Anfang aufwies, so wurde gleich in den ersten Stunden eine Halbwertskonstante von 2 bis $2^1/_2$ Stunden beobachtet (siehe Kurve II in Figur 3).

Figur 3 bezieht sich auf einen auf dem Brienzer Rothorn angestellten Versuch (Kurve III) und auf zwei in Freiburg ausgeführte Versuche (Kurven I und II).

Nachdem er auf Grund der Durchsicht seiner Abklingungskurven abgeleitet hatte, welches Mengenverhältnis der induzierten Aktivitäten vom Radiumtypus und vom Thoriumtypus der Draht anfänglich aufwies, bemerkt Gockel, daß der Verlauf des Entaktivierungsvorganges während der beiden ersten Stunden etwas langsamer erfolgt, als er erfolgen

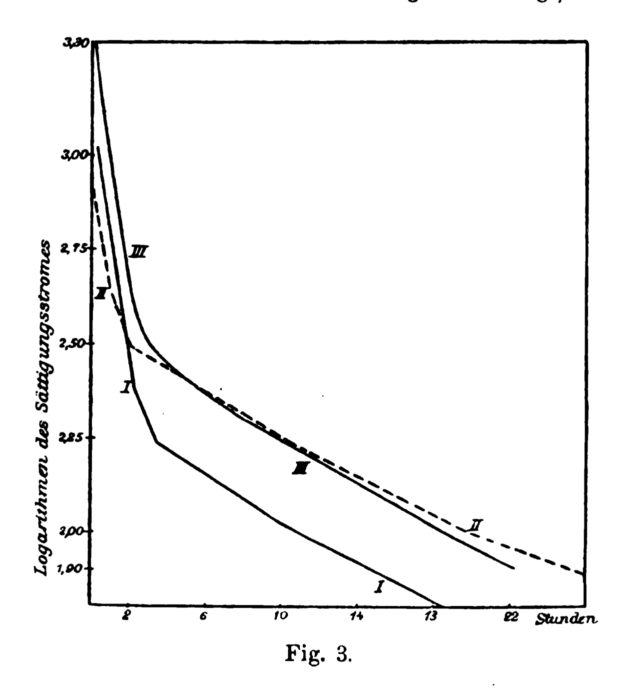


Fig. 3.

müßte, wenn an dem Drahte nur Umwandlungsprodukte des Radiums und des Thoriums vorhanden wären, und zwar sind die beobachteten Halbwertszeiten ungefähr um 10 Minuten größer als die auf Grund dieser Annahme berechneten.

Gockel hält sich daher für berechtigt, hieraus den Schluß zu ziehen, daß, ähnlich wie es Jaufmann auf dem Hochobservatorium der Zugspitze beobachtet hat, an dem aktivierten Drahte auch Umwandlungsprodukte des Aktiniums vorhanden waren. Die Höhe über dem Erdboden, in welcher der Draht exponiert wurde, schwankte zwischen 0,2 und 5 m. Der Anteil der induzierten Aktivität vom

Thoriumtypus schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 20 und 60 v. H., und zwar waren die Werte hierfür im allgemeinen höher, wenn der Draht in unmittelbarer Nähe des Bodens exponiert worden war.

Eine weitere Versuchsreihe unternahm Gockel dann später in Gemeinschaft mit Wulf[1]) in der Umgegend von Zermatt. Bei diesen Versuchen wurden 10 m lange Drähte in Abständen vom Erdboden ausgespannt, die zwischen einigen Metern und etwa fünfzig Zentimetern schwanken konnten. Die Expositionszeiten bewegten sich zwischen 24 und 100 Stunden. Bei all diesen Versuchen war die Ladung des Drahtes die aus dem Erdfeld entstehende, und der Draht selbst war geerdet.

Als Meßapparat wurde das von Wulf ersonnene Elektrometer[2]) benutzt, das sich für derartige Untersuchungen gut eignet. Die Messungen wurden 2 bis 3 Minuten nach Beendigung der Aktivierung begonnen. Aktivierungen wurden vorgenommen: am Schwarzseehotel, 2600 m über dem Meeresspiegel, auf dem Nordostgrat des Matterhorns, dem sogenannten Hörnli (3000 m), an der Schutzhütte auf demselben Grat (ungefähr 3300 m), und schließlich auf dem Furggletscher, wo der Draht auf einem kleinen Moränenhügel, ungefähr 4 bis 5 m über der Eisfläche, exponiert wurde.

Das Hauptergebnis dieser Versuche besteht in der Tatsache, daß, im Gegensatz zu dem Befunde von Gockel am Brienzer Rothorn, der Prozentgehalt an induzierter Thoriumaktivität verhältnismäßig klein war, nämlich von der Größenordnung von 10 v. H. der gesamten anfänglichen induzierten Aktivität. Zieht man hiervon die Werte für die induzierte Thoriumaktivität ab, so sieht man, daß die Kurve, welche die übrig bleibende Aktivität aufweist, den Radiumtypus besitzt, ohne jegliches Anzeichen für das Vorhandensein von Produkten des Aktiniums oder irgendeiner anderen Substanz, die langsamer zerfällt als die Umwandlungsprodukte der Radiumemanation.

Dieses Fehlen von Umwandlungsprodukten des Thoriums schreiben Gockel und Wulf dem Umstand zu, daß aus dem nackten Gestein und dem Eis, aus denen jene Gegend fast ausschließlich besteht, radioaktive Emanationen nur in sehr kleinen Mengen hervordringen können. Die induzierte Aktivität vom Radiumtypus wird von der Radiumemanation herrühren, die dank ihrer langen Lebensdauer selbst aus fernen Gegenden vom Winde dorthin getragen sein kann. Das Fehlen von Umwandlungsprodukten der Thoriumemanation beruht dann wahr-

1) Phys. Zeitschr. 9, 907, 1908.
2) Phys. Zeitschr. 8, 246, 527, 1907.

scheinlich auch auf dem Umstande, daß diese Produkte, selbst wenn sie dorthin gelangen, mit festen Kernen vereinigt sind, die so groß sind, daß sie größtenteils dem elektrostatischen Felde des Drahtes entschlüpfen. Diese Anschauungsweise findet ihre Bestätigung in folgender Tatsache: Bei einer Aktivierung, die bei dichtem Nebel in der Nähe des Schwarzsees vorgenommen und über 24 Stunden ausgedehnt wurde, war trotz der starken Anfangsaktivität keine Spur von Umwandlungsprodukten des Thoriums zu beobachten. Dagegen sind die Abhänge des Brienzer Rothorns, die zum Teil von Grasmatten, zum Teil von ausgedehnten Schutthalden gebildet werden, viel eher dazu angetan, merkliche Mengen Thoriumemanation entweichen zu lassen.

Welchen Einfluß die Gegenwart von Nebel in der Atmosphäre auf die Ablagerung der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus ausübt, geht übrigens auch aus einem der ersten Versuche hervor, die Gockel im Jahre 1904 auf dem Brienzer Rothorn angestellt hat[1]. Gockel beobachtete damals nämlich, daß eine Exposition des Drahtes, welche eine ganze Nacht andauerte, keine höhere Aktivität gab, als bei einer zweistündigen Exposition erhalten wurde. Damit würde offenbar die Gegenwart von Umwandlungsprodukten des Thoriums ausgeschlossen sein, die dagegen nach den späteren Untersuchungen Gockels in der Atmosphäre auf dem Brienzer Rothorn reichlich vorhanden sind. Nun war bei Gockels ersten Versuchen das Brienzer Rothorn von Wolken bedeckt, und man muß daher annehmen, daß die Umwandlungsprodukte des Thoriums, die nicht an Ort und Stelle in unmittelbarer Nähe des Drahtes entstanden sind, wie die Umwandlungsprodukte des Radiums, die vielmehr aus der Luft dahin getragen worden sind, daß diese Umwandlungsprodukte des Thoriums mit den Wassertröpfchen des Nebels zusammen Kerne von so großen Dimensionen gebildet haben, daß sie der Einwirkung des durch den Draht erzeugten Feldes entschlüpft sind.

Diesen Ergebnissen von Gockel sind die an die Seite zu stellen, die Allen[2] bei seinen Versuchen über die induzierte Radioaktivität in einer rauchgeschwängerten Atmosphäre erhalten hat. Allen maß genau den Verlauf der Abklingungskurven für die induzierte Aktivität, welche Drähte zeigten, die er in Cincinnati, teils mit positiver, teils mit negativer Ladung, teils ohne jede Ladung, in rauchgeschwängerter Luft exponiert hatte.

1) Phys. Zeitschr. 5, 593, 1904.
2) Phys. Rev. 26, 483, 1908.

Die Versuchsmethode, welche Allen verfolgte, bestand darin, daß er einen langen Draht ohne Ende der freien Luft aussetzte. Dieser Draht führte aus einem Fenster heraus, ging rings um eine von einem Isolator getragene Rolle und führte dann durch dasselbe Fenster zurück, um im Innern um eine zweite isolierte Rolle zu gehen. Auf diese Weise konnte Allen, indem er den aktivierten Draht über die Rolle laufen ließ, durch Reibung auf einem Stückchen Stoff oder Leder, das mit Ammoniak getränkt war, oder auf irgendeiner anderen Substanz das gesamte Material sammeln, das sich auf dem Drahte angesammelt hatte. Allen erteilte dem Drahte nacheinander negative und positive Ladungen, die sich zwischen 5000 und 40000 Volt bewegten; auch machte er Expositionen ohne Ladung.

Die Messungen wurden mit Hilfe der von Allen in einer früheren Arbeit [1]) beschriebenen Nullmethode ausgeführt.

Die meteorologischen Verhältnisse änderten sich von einem Versuche zum andern sehr stark, und Allen erhielt sehr verschiedene Abklingungskurven, die sich in drei große Gruppen teilen lassen: 1. solche mit einer charakteristischen Periode von 28 bis 31 Minuten; 2. solche mit einer charakteristischen Periode von 37 bis 40 Minuten; 3. solche mit einer charakteristischen Periode von 52 bis 56 Minuten. Die Kurven der ersten Gruppe sind nach Allens Ansicht auf Radiumprodukte zurückzuführen, die der zweiten Gruppe auf solche und vielleicht auch auf Aktiniumprodukte; bei den Kurven der dritten Gruppe spielt aller Wahrscheinlichkeit nach auch das Thorium eine Rolle, aber die Kurven dieser Gruppe sind am wenigsten häufig vertreten.

Der Umstand, daß die induzierte Aktivität vom Thoriumtypus in der rauchigen Atmosphäre von Cincinnati nur gelegentlich auftritt, ließe sich vielleicht in derselben Weise erklären wie bei den Aktivierungen, die Gockel bei Nebel auf dem Brienzer Rothorn vorgenommen hat. Nach Allen zeigt ein Draht, der ohne Ladung in der rauchigen Atmosphäre von Cincinnati exponiert gewesen ist, induzierte Aktivität, die von den Rauchteilchen herrührt, die sich auf ihm niedergeschlagen haben, und die radioaktive Produkte mit sich führen, welche sich ihnen während ihres Verweilens in der Atmosphäre beigesellt haben. Diese Beobachtung von Allen steht indessen im Widerspruch mit einem negativen Ergebnis, das Wilson [2]) erhalten hat, als er einen Draht ohne Ladung sechs Wochen hindurch in der rauchigen Atmosphäre von

1) Phil. Mag., Dezember 1907.
2) Phil. Mag., Februar 1909.

Manchester exponierte. So beobachtete Wilson auch bei positiver Ladung keinerlei Spur einer Aktivierung, während Allen unter solchen Bedingungen merkliche Aktivierungen erhielt. Weitere Versuche nach dieser Richtung hin würden von großem Interesse sein.

Dadourian[1]) hat Versuche beschrieben, die er in der Absicht ausgeführt hat, den Wert für das Verhältnis zwischen den induzierten Aktivitäten vom Radiumtypus und vom Thoriumtypus festzustellen, die sich an einem Drahte zeigen, der zu New Haven (Connecticut) der freien Luft ausgesetzt gewesen ist. Auf Grund einer ähnlichen Überlegung, wie wir sie weiter oben ausgeführt haben, war Dadourian zu dem Schlusse gelangt, daß man, um auf dem Drahte mindestens $^{99}/_{100}$ der Höchstaktivität zu erhalten, die er nach einer unendlich langen Expositionszeit erreichen würde, die Expositionszeit über mehr als drei Tage ausdehnen muß. Er exponierte daher einen Kupferdraht von 0,25 mm Durchmesser und 100 m Länge, der zwischen zwei Häusern in einer Höhe von ungefähr 7 m über dem Erdboden ausgespannt war. Der Draht war isoliert und mit dem negativen Pole einer Wimshurstmaschine verbunden, deren positiver Pol zur Erde abgeleitet war. Zwischen den Elektroden der Maschine wurde ein Funken von ungefähr 2 mm unterhalten. Nachdem der Draht unter diesen Verhältnissen vier Tage lang aktiviert worden war, wurde die Ladung unterbrochen und der Draht in einem Ionisierungsapparat untersucht, der mit einem Dolezalekschen Elektrometer verbunden war. Unter diesen Verhältnissen zeigten die Abklingungskurven für die induzierte Aktivität des Drahtes das Vorhandensein von Umwandlungsprodukten des Radiums und des Thoriums. Die von den Thoriumprodukten herrührende anfängliche Ionisation stellte nur 2 bis 3 Zehntel der gesamten anfänglichen Ionisation dar, welche der Draht hervorrief. Dieser Prozentsatz ist, wie Dadourian selbst bemerkt, viel geringer als der, den Blanc[2]) für den prozentischen Anteil der induzierten Aktivität vom Thoriumtypus an einem Drahte gefunden hat, der in Rom genügend lange Zeit exponiert gewesen ist, um praktisch den radioaktiven Gleichgewichtszustand zu erreichen. Dadourian bemerkt übrigens, daß die Beobachtungen von Blanc, sowie seine eigenen auf willkürlichen Einheiten für die Ionisation beruhen, so daß man aus ihnen keinerlei Schlüsse auf das Mengenverhältnis zwischen den radioaktiven Produkten ziehen darf, die zu Rom und zu New Haven in der

1) Le Radium **5**, 102, 1908.
2) a. a. O.

Volumeneinheit enthalten sind. Ich glaube aber, trotzdem schließen zu dürfen, daß das Mengenverhältnis zwischen der Thoriumemanation und der Radiumemanation in der Atmosphäre zu Rom größer ist als in der Atmosphäre von New Haven.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit teilt nun W. Wilson[1]) die Ergebnisse der Versuche mit, die er in Manchester angestellt hat, um das Mengenverhältnis der radioaktiven Produkte der verschiedenen Arten in der Atmosphäre daselbst zu bestimmen. Ein 36 Fuß langer Kupferdraht wurde auf einem negativen Potential gehalten, das zwischen 8000 und 12000 Volt schwankte, und zwar mittelst einer Wimshurstmaschine. Die Aktivierungszeiten betrugen 3 bis 8 Stunden; dann wurde der Draht in üblicher Weise in einem Ionisierungsapparat untersucht.

Die Messung der Entaktivierung wurde ungefähr 48 Stunden lang fortgesetzt. Dabei wurde das Vorhandensein von Umwandlungsprodukten des Radiums und des Thoriums festgestellt. Die volle Kurve für die Entaktivierung der induzierten Aktivität des Thoriums wurde, wie bei den bereits besprochenen Versuchen anderer Forscher, aus der Intensität der Aktivität mehrere Stunden nach Beendigung des Entaktivierungsvorganges ermittelt, also zu einer Zeit, wo die Aktivität vom Radiumtypus auf einen zu vernachlässigenden Bruchteil vermindert war. Die Kurve, welche der induzierten Aktivität vom Radiumtypus entspricht, war auf diese Weise durch einfache Subtraktion zu erhalten. Der Wert für das Verhältnis, das zwischen der induzierten Aktivität des Thoriums und jener des Radiums bestehen würde, wenn der Draht genügend lange Zeit exponiert geblieben wäre, um den radioaktiven Gleichgewichtszustand zu erreichen, dieses Verhältnis wurde für jeden einzelnen Versuch berechnet, und der Mittelwert hieraus ergab sich zu 1,64. Das entspricht einer anfänglichen induzierten Thoriumaktivität von 62 v. H. der gesamten induzierten Aktivität. Die äußersten Werte die bei diesen Versuchen gefunden wurden, waren 59 v. H. und 69 v. H., und größtenteils bewegten sich die gefundenen Werte um 2 bis 3 Einheiten um den Mittelwert.

Um unter der Annahme, daß die radioaktiven Niederschläge von dem unmittelbaren Zerfall der Emanationen in der Nähe des Drahtes herrühren, den Wert für das Verhältnis zwischen den in der Nähe des Erdbodens in der Atmosphäre vorhandenen Mengen der Radiumemanation und der Thoriumemanation zu berechnen, stellt Wilson folgende Überlegung an:

1) Phil. Mag., Februar 1909.

Wenn die Emanation und der radioaktive Niederschlag im Gleichgewicht stehen, so zerfällt in jeder Sekunde eine gleiche Anzahl Atome jedes dieser Produkte. Nun rührt die anfängliche Aktivität des radioaktiven Niederschlages des Thoriums von α-Teilchen des ThB und des ThC her. Die Anzahl der in einer Sekunde zerfallenden Atome beider Arten wird durch λN gegeben, wo N die Anzahl der Atome der Emanation ist, die erforderlich sind, um das ThB und das ThC auf dem Drahte im Gleichgewicht zu erhalten, und wo λ die Zerfallskonstante dieser Emanation ist.

Die anfängliche Ionisation wird demnach durch die Größe

$$\lambda N(R_1 + R_2)\, n$$

gegeben, wo R_1 und R_2 die Ionisierungsweglängen der α-Teilchen des ThB, bzw. des ThC sind, und wo n die Anzahl der von einem α-Teilchen auf jedem Zentimeter seines Weges erzeugten Ionen ist. (Hierbei ist diese Zahl als für alle α-Teilchen gleich vorausgesetzt.)

In ähnlicher Weise erhält man, wenn man die entsprechenden Größen für die Radiumprodukte durch die Symbole λ', N', R_1', R_2' bezeichnet, für die Ionisation, welche der aus dem Zerfall der Radiumemanation sich ergebende radioaktive Niederschlag hervorruft, den Wert:

$$\lambda' N'(R_1' + R_2')\, n .$$

Wie wir gesehen haben, ergab sich das Verhältnis

$$\frac{\lambda N(R_1 + R_2)\, n}{\lambda' N'(R_1' + R_2')\, n}$$

zu 1,64. Hieraus erhält man durch Einsetzen der bekannten Werte der einzelnen Größen, nämlich:

$$R_1 = 5{,}0; \; R_2 = 8{,}6; \; \lambda = \frac{1}{87};$$

$$R_1' = 4{,}8; \; R_2' = 7{,}0; \; \lambda' = \frac{1}{463\,000},$$

für Manchester den Wert

$$\frac{N'}{N} = 3700 .$$

Wenden wir dieselbe Überlegung auf die Ergebnisse an, die Blanc und Dadourian gewonnen haben, so erhalten wir:

$$\text{für Rom: } \frac{N'}{N}\; 2600 \text{ bis } 4000,$$

$$\text{für New Haven: } \frac{N'}{N} = 9000 \text{ bis } 18000 .$$

Wir würden hierdurch also zu der Schlußfolgerung gelangen, daß die Emanationen des Radiums und des Thoriums zu Rom und zu Manchester in ungefähr demselben Mengenverhältnis vorkommen, während zu New Haven die Menge der Thoriumemanation verhältnismäßig geringer sein würde.

Indessen stellen die auf diese Weise gewonnenen Zahlen, wie Wilson selbst ausdrücklich bemerkt, nur ein scheinbares Verhältnis dar; der wahre Wert muß nämlich notwendig größer sein. Das wird klar, wenn man bedenkt, daß das radioaktive Material, das sich an dem Drahte niederschlägt, besonders dann, wenn dieser in einer gewissen Entfernung vom Erdboden exponiert wird, daß dieses Material nicht ganz und gar eine Folge des Zerfalls der Emanation an Ort und Stelle sein kann, sondern daß sich zu diesem Material, besonders soweit das Thorium in Betracht kommt, dessen Emanation sehr rasch zerfällt, noch anderes hinzugesellen muß, das in der Nähe des Bodens zerfallen und dann von der Luft mitgeführt worden ist.

Immerhin kann man nach Wilsons Ansicht aus diesen Ergebnissen einige Folgerungen in betreff der in der Erdrinde vorhandenen Menge Thorium ziehen. Das Radium ist ein Zerfallsprodukt des Uraniums; es muß daher die Anzahl der Atome Radiumemanation, die in der Sekunde zerfallen, der Anzahl der Atome Uranium, die in der Sekunde zerfallen, gleich sein, da sich ja diese beiden Körper im radioaktiven Gleichgewichtszustande befinden. Ebenso ist die Anzahl der Atome Thorium und der Atome Thoriumemanation, die in der Sekunde zerfallen, gleich. Wir haben nun gesehen, daß zu Manchester in einem Kubikzentimeter atmosphärischer Luft in der Nähe der Bodenoberfläche ungefähr 3700 mal mehr Radiumemanation vorhanden ist als Thoriumemanation. Wegen ihrer längeren Lebensdauer ist die Radiumemanation in den hohen Schichten der Atmosphäre in weit beträchtlicherem Maße verbreitet als die Thoriumemanation. Es wird daher in der gesamten Atmosphäre ungefähr 3700 k mal mehr Radiumemanation vorhanden sein als Thoriumemanation, wenn wir mit k einen Koeffizienten bezeichnen, der von den Diffusionskoeffizienten und von den Perioden der beiden Emanationsarten abhängig ist. Aus demselben Grunde kann andererseits die Radiumemanation, die sich in die Atmosphäre ergießt, aus einer k mal größeren Tiefe kommen als die Thoriumemanation, das heißt, sie kommt aus einem k mal größeren Volumen Erdreich. Das Verhältnis, das zwischen den Mengen der Radiumemanation und der Thoriumemanation besteht, die zu Manchester in einem Kubikzentimeter der Erdrinde mit dem Uranium und dem

Thorium im radioaktiven Gleichgewicht stehen, wird demnach durch

$$\frac{3700\,k}{k} = 3700$$

gegeben sein. Nehmen wir nun die Zerfallskonstanten für die Thoriumemanation und die Radiumemanation zu $\frac{1}{87}$, bzw. zu $\frac{1}{463000}$ an, so sehen wir, daß in einem Kubikzentimeter Erdreich zu Manchester 1,42 mal soviel Thoriumatome wie Radiumatome im Zerfall begriffen sein müssen.

Nun hat Bragg[1]) gezeigt, daß das Uranium fünfmal so schnell zerfällt wie das Thorium. Das würde zu dem Schlusse führen, daß zu Manchester siebenmal soviel Thorium im Erdreich enthalten ist wie Uranium.

Erinnern wir uns daran, daß Strutt für die mittlere Menge des im Kubikzentimeter der Gesteine an der Oberfläche enthaltenen Radiums den Wert von $5 \cdot 10^{-12}$ Gramm gefunden hat, und nehmen wir die mittlere Lebensdauer des Thoriumatoms zu 10^9 Jahren und die des Radiumatoms zu $2 \cdot 10^3$ Jahren an, so sehen wir, daß in einem Kubikzentimeter Erdreich $7 \cdot 10^5$ mal soviel Thorium enthalten sein muß wie Radium, also 10^{-6} Gramm im Kubikzentimeter. Diese Größe ist sehr klein, denn sie macht nur ungefähr 10^{-5} v. H. der Masse des Erdbodens aus. In diesem Zusammenhang ist ein Hinweis darauf von Interesse, daß sowohl Blanc[2]) wie Joly[3]) für die in einer gewissen Anzahl von Materialien, welche Bestandteile der Erdrinde bilden, enthaltene Thoriummenge Werte von derselben Größenordnung gefunden haben; ich habe bereits weiter oben Gelegenheit gehabt, hierauf hinzuweisen.

Vor kurzem hat Harvey[4]) eine Arbeit über die atmosphärische Radioaktivität in Kalifornien und in Kolorado veröffentlicht, aus der sich recht interessante Resultate ergeben.

Die dabei verwandte Methode war die übliche: Ein Draht wurde einige Stunden lang mit einer negativen Ladung von einigen tausend Volt exponiert. Bei den ersten Versuchen wurde der 14 m lange Kupferdraht ungefähr 4 m über dem Boden ausgespannt; in der Folge wurde die Drahtlänge auf 38 m und die Entfernung vom Erdboden auf

1) Phil. Mag., Juni 1906.
2) Phys. Zeitschr. 9, 255, 1908; N. Cim. 18, März 1909.
3) Phil. Mag., Mai 1909.
4) Phys. Rev. 28, 188, 1909.

5 m erhöht. Es erwies sich als vorteilhaft, an feuchten Tagen zur Erzielung einer guten Isolation die zuvor angewärmten Ebonitstützen mit einer ganz leichten Schicht von Vaseline zu überziehen. Die Ladung wurde dem Drahte bei den ersten Versuchen durch eine Kelvinsche Wassertropfmaschine, später durch eine Wimshurstmaschine mit Motorantrieb erteilt, und das Potential wurde an einem Braunschen Elektrometer beobachtet.

Harvey beschreibt eingehend die Methoden, die er bei den Messungen der Aktivität des Drahtes angewandt hat. Diese Messungen wurden teils nach der üblichen Methode an einem Elektroskop mit Aluminiumblättchen und Schwefelisolation und mit Fernrohrablesung ausgeführt, teils an einem Quadrantenelektrometer, das von Max Kohl nach Angabe von Elster und Geitel gebaut war, teils endlich nach der von S. J. Allen[1]) beschriebenen Methode, bei welcher die ionisierende Wirkung des Drahtes in jedem Augenblick durch die Ionisierung seitens einer dünnen Schicht Uraniumoxyd aufgewogen wird.

Die erste Methode erwies sich als weniger empfindlich gegen äußere störende Einflüsse und war hinreichend genau, mit Ausnahme der Fälle, bei denen es sich darum handelte, die Aktivitäten zweier Substanzen miteinander zu vergleichen. Die nach den drei Methoden gewonnenen Kurven waren merklich dieselben.

Auch bei den Versuchen von Harvey wurde immer zusammen mit einer induzierten Radiumaktivität eine induzierte Thoriumaktivität beobachtet. Der prozentische Anteil der induzierten Thoriumaktivität wurde auf folgende Weise bestimmt: Es wurden verschiedene Beobachtungsreihen über das Abklingungsgesetz des aktiven Niederschlages an einem Drahte ausgeführt, der 3 Stunden lang mit einem negativen Potential von — 5000 Volt und darüber in einer Glasglocke exponiert worden war, welche Radiumemanation enthielt; die beobachtete Ionisation war die von den α-Strahlen herrührende. Diese Beobachtungsreihen wurden auf einen und denselben Maßstab reduziert, und dann wurde aus ihnen das Mittel gebildet. Mit diesen Mittelwerten wurde eine Normalkurve für den Zerfall eines Gemisches aus Radium A, Radium B und Radium C in radioaktivem Gleichgewicht konstruiert. Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der einzelnen Messungsreihen erwies sich als gut, denn die Abweichungen betrugen niemals mehr als 2 bis 3 v. H.

Die Normalkurve wurde nun so angeordnet, daß der Punkt auf

1) Phil. Mag., Dezember 1907.

ihr, welcher der Zeit 30′ entsprach, mit dem entsprechenden Punkte der Kurve für die zur Untersuchung stehende atmosphärische Aktivität zusammenfiel. Dann wurde die induzierte Radiumaktivität für den Punkt berechnet, welcher der Zeit 3 Stunden entsprach. Dieser Wert wurde als erster Näherungswert benutzt, und die Differenz zwischen ihm und dem tatsächlichen Werte der Aktivität des Drahtes zur Zeit 3 Stunden gab dann den Wert für die induzierte Thoriumaktivität zu dieser Zeit. Daraus ergab sich leicht der Wert für die induzierte Thoriumaktivität zur Zeit 30′ unter Anwendung der Formel

$$J_t = J_0 e^{-\lambda t},$$

in welcher $\lambda = 0{,}063$ gesetzt und die Zeit in Stunden gerechnet wurde. Nun konnte der Wert für die induzierte Radiumaktivität in dem Punkte, welcher der Zeit 30′ entsprach, nochmals genauer bestimmt werden. Mit Hilfe dieses neuen genaueren Wertes wurde auch die induzierte Radiumaktivität zur Zeit 3 Stunden aus der Normalkurve neu bestimmt, und die Differenz zwischen diesem zweiten Näherungswerte und dem experimentell gefundenen Werte wurde als der Wert der induzierten Thoriumaktivität zur Zeit 3 Stunden angenommen. Hieraus ergab sich dann der Anfangswert dieser induzierten Aktivität. Dieser Wert gab, durch den Wert der gesamten anfänglichen induzierten Aktivität dividiert, den prozentischen Anteil der induzierten Thoriumaktivität mit guter Annäherung.

Wenn die Beobachtungen auf eine Dauer von 11 Stunden ausgedehnt wurden, so konnte die Menge der induzierten Thoriumaktivität ohne weiteres bestimmt werden, weil im allgemeinen die induzierte Radiumaktivität 6 Stunden nach beendeter Aktivierung vollkommen verschwunden war.

Die charakteristische Periode für die Abnahme der Aktivität auf die Hälfte bei einem Drahte, der zu Berkeley der freien Luft ausgesetzt wurde, ist nicht konstant, sondern schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen, und zwar bei den Versuchen von Harvey zwischen 33′ und $5^1/_2$ Stunden. Die Erscheinungen lassen sich in durchaus befriedigender Weise durch die Annahme erklären, daß sie ausschließlich von der Gegenwart von Umwandlungsprodukten des Radiums und des Thoriums herrühren; die Schwankungen der charakteristischen Periode beruhen danach auf dem verschiedenen Mengenverhältnis, in dem die einzelnen Gattungen radioaktiven Materials vorhanden sind.

Diese Ergebnisse stimmen gut genug mit denen überein, die S. J. Allen bei seinen früher genannten Versuchen gefunden hat; nur schwankt bei den Versuchen von Harvey die charakteristische Periode

innerhalb weiterer Grenzen. Das beruht nach Ansicht dieses Physikers darauf, daß seine Versuchsmethode ihm gestattete, die Beobachtungen kürzere Zeit nach Beendigung der Aktivierungsperiode zu beginnen, wodurch die Möglichkeit für das Mitspielen des schnell zerfallenden Produktes Radium *A* gegeben war, was naturgemäß zu einer Verkürzung der charakteristischen Periode beitragen würde; zur Erklärung für das Hinausweichen der anderen Grenze muß man einen größeren Anteil von Umwandlungsprodukten des Thoriums annehmen.

Die Übereinstimmung mit den Werten, die unter der Annahme berechnet sind, daß die induzierte Aktivität ausschließlich von den Umwandlungsprodukten des Radiums und des Thoriums herrühre, ist recht gut.

Der prozentische Anteil der induzierten Thoriumaktivität zu Beginn der Entaktivierungsperiode schwankt beträchtlich; der kleinste beobachtete Wert beträgt nämlich 1,8 v. H. und der höchste 70,3 v. H. der gesamten Aktivität. Wir werden weiterhin noch auf den Einfluß zurückkommen, den die meteorologischen Bedingungen auf den Wert dieses Verhältnisses haben können. Jetzt wollen wir es bei der Bemerkung bewenden lassen, daß der prozentische Anteil der induzierten Thoriumaktivität ceteris paribus mit Abnahme des dem Drahte während der Aktivierung mitgeteilten Potentiales wächst. Dieser Punkt geht deutlich aus den Versuchen von Harvey hervor: der höchste Wert (70,3 v. H.) wurde beispielsweise mit einem Potential von kaum — 500 Volt erhalten.

Harvey schreibt nun gerade dem niedrigen Potential, das Blanc bei seinen Versuchen angewendet hat, die hohen prozentischen Anteile der induzierten Thoriumaktivität zu, die Blanc an einem zu Rom der freien Luft ausgesetzten Drahte gefunden hat. Nun liegt es aber auf der Hand, daß die Versuche von Harvey allerdings bündig den Einfluß des angewandten Potentials auf den Wert des Prozentsatzes der Thoriumaktivität beweisen, daß sie dagegen keine Angaben liefern, die uns auszusagen gestatten, welches Potential, ob ein hohes oder ein niedriges, geeigneter ist, die Umwandlungsprodukte des Radiums und des Thoriums, die in einem gewissen Volumen Luft enthalten sind, in gleichmäßigerem Maße anzusammeln. Mit anderen Worten: Wir können auf Grund dieser Versuche nicht sagen, welcher von zwei Werten, von denen wir den einen mit einem hohen, den anderen mit einem niedrigen Potential gefunden haben, dem wahren Werte des Verhältnisses näher kommt, das zwischen der Anzahl der im Kubikzentimeter der Atmosphäre seitens der Umwandlungsprodukte der Thoriumemanation einer-

seits und seitens der Umwandlungsprodukte der Radiumemanation andererseits gebildeten Ionen herrscht.

Wenn die Beweglichkeit der Träger der Radioaktivität verschiedener Natur, die in der Atmosphäre vorhanden sind, verschieden ist, so muß der Wert des Verhältnisses zwischen den beiden Arten der induzierten Radioaktivität logischerweise je nach dem dem Drahte erteilten Potential wechseln, und gerade um dieser Unsicherheit entgegenzutreten, hat Blanc die oben (S. 548) beschriebenen Versuche unternommen, bei denen zum Auffangen des in der Atmosphäre enthaltenen radioaktiven Materials eine vollkommen andere Methode verwendet wurde, die auf der Eigenschaft der aus einer negativ elektrisierten Spitze austretenden elektrischen Ausströmung beruht, auf einer von ihr überzogenen Platte das feste Material, und somit auch die in der Luft enthaltenen Umwandlungsprodukte der Radium- und Thoriumemanation, niederzuschlagen und festzuhalten. Diese Methode scheint jedenfalls weit geeigneter als die des geladenen Drahtes, um aus der Luft die genannten Umwandlungsprodukte in solchen Mengen zu entnehmen, die den in der Volumeneinheit der Atmosphäre enthaltenen Mengen der einzelnen Produkte proportional sind.

Aus den Versuchen von Blanc ergab sich nun, wie wir bereits sahen, daß die auf diese Weise gefundenen Werte für das Verhältnis zwischen den induzierten Aktivitäten des Radiums und des Thoriums von den bei Verwendung eines auf niedriges negatives Potential (— 450 bis — 500 Volt) aufgeladenen Drahtes gewonnenen wenig abweichen. Das scheint darauf zu deuten, daß die niedrigen Potentiale geeigneter als die hohen sind, sämtliche Arten radioaktiver Produkte in gleichem Maße zu sammeln.

Kehren wir nunmehr zu den Versuchen von Harvey zurück, so sehen wir, daß er nicht nur versucht hat, die Natur der Produkte zu bestimmen, aus denen der radioaktive Niederschlag besteht, und zwar mittels der Untersuchung der Abklingungskurven für die Aktivität, sondern daß er sie auch zu identifizieren versucht hat, indem er sich der Methode von Bragg und Kleeman bedient hat. Diese Methode besteht darin, die Ionisierungsreichweite (ionization path) der von dem aktivierten Körper emittierten α-Teilchen zu bestimmen. Diese Methode hatte bereits Allen [1]) auf dieselben Untersuchungen angewandt, wie wir alsbald sehen werden. Zu diesem Zwecke wurde die von Bragg angegebene Methode zur Untersuchung schwacher Aktivitäten

1) Phys. Rev., Oktober 1908.

angewandt, die in der Messung des Absorptionsvermögens eines Schirmes von bestimmter Schichtdicke dient, mit dem man das radioaktive Material bedeckt. Es wurde also ein negativ geladener Draht der Luft ausgesetzt, dann mit etwas mit Ammoniak getränkter Watte abgerieben, die Watte verbrannt und der Rückstand, der zu einer dünnen Schicht ausgebreitet worden war, in einem Ionisationsapparate durch Beobachtung der seitens verschieden dicker Schichten von Aluminiumfolie ausgeübten Absorption untersucht.

Diesen ersten Versuchen folgten dann weitere, bei denen die Reichweite der α-Teilchen in der Luft selbst gemessen wurde. Das geschah in der Weise, daß ein Teller, auf dem der von dem Drahte entnommene aktive Niederschlag lag, allmählich von dem Fenster der Ionisierungskammer entfernt wurde, die mit einem dünnen Aluminiumblättchen verschlossen war.

Auf diese Weise wurden Kurven gewonnen, die denen ähnelten, die Bragg bei seinen Versuchen erhalten hatte. Diese Kurven lehrten, daß die α-Strahlung des radioaktiven Niederschlages zur Hälfte aus einer Art sehr wenig durchdringungskräftiger α-Strahlen bestand, die einen Ionisierungsbereich von kaum 2,7 bis 3 mm in Luft bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck besitzen, und die Harvey dem Radium B zuschreibt.

Allen[1]) hatte bereits im Verlaufe einer Untersuchung über die Reichweite und die gesamte Ionisierung der seitens der verschiedenen radioaktiven Substanzen ausgesandten α-Teilchen Versuche über die Reichweite der α-Teilchen angestellt, die von einem Drahte ausgesandt werden, der zu Cincinnati, wo die Luft im allgemeinen rauchgeschwängert ist, in freier Luft aktiviert worden war. Die Methode, die er dabei anwandte, war allerdings nicht geeignet, eine α-Strahlung von sehr kurzer Reichweite erkennen zu lassen, wie sie von Harvey angekündigt worden ist. Allen gibt nämlich α-Strahlungen von einer Reichweite gleich jener des Radium C an, zuweilen mit einem schwachen Gehalt an α-Teilchen mit einer Reichweite ähnlich jener des Thorium C.

Diesen auf dem Festlande ausgeführten Untersuchungen müssen wir noch einige weitere hinzufügen, die seitens verschiedener Forscher über das in der Atmosphäre auf hohem Meere enthaltene radioaktive Material angestellt worden sind. Der erste, der derartige Untersuchungen ausführte, war Runge[2]), der auf einer Reise von Hamburg

1) Phys. Rev. 28, 294, 1908.
2) Götting. Nachr., 11. Mai 1907.

nach Algier im Sommer 1905 Gelegenheit hatte, die induzierte atmosphärische Radioaktivität auf dem Meere zu erforschen. Ein 18 m langer Kupferdraht wurde mit einem Ende an dem Vordermast aufgehängt und mit dem andern Ende mittels isolierender Träger an der Brücke befestigt; er wurde dann mit Hilfe einer Zambonischen Säule dauernd auf einige Tausend Volt negativ geladen.

Der Draht wurde zum ersten Male vom 12. August mittags bis zum 13. August um 8 Uhr abends, also insgesamt 32 Stunden lang, exponiert, während das Schiff zwischen der Insel Ouessant und der Nordostecke von Spanien dahinfuhr, also den Gascogner Meerbusen durchquerte. Das Schiff befand sich dabei zu Beginn der Exposition des Drahtes 120 Seemeilen, am Ende der Expositionszeit 300 Seemeilen von der Küste entfernt. Nach Beendigung der Aktivierung wurde der Draht mit Hilfe eines Blättchenelektroskops untersucht, an dem nicht sowohl die Stellung eines der Blättchen beobachtet wurde, als vielmehr die Divergenz beider, so daß die von der Bewegung des Schiffes herrührenden Fehler nach Möglichkeit unschädlich gemacht wurden.

Der Draht zeigte auf diese Weise eine starke induzierte Aktivität, die allmählich mit einem ähnlichen Verlauf verschwand wie die des Radiums, indessen nicht mit ganz identischem.

Die Linie *B* in Figur 4, woselbst die Zeiten zu Abszissen und die Logarithmen der Entladungszeiten (selbstverständlich nach Anbringung der Korrektion für die Entladungszeit des leeren Apparates) zu Ordinaten genommen sind, zeigt, wie der Verlauf des Entaktivierungsvorganges bei den Versuchen von Runge im Golf von Biscaya erfolgte. Die Linie *A* zeigt den Verlauf des Entaktivierungsvorganges für einen Draht, der bei Gegenwart von Radiumemanation aktiviert worden war; diese Kurve ergibt sich aus den Versuchen von Miß Brooks. (Die Linie *C* dagegen bezieht sich auf einen im Golf von Genua angestellten Versuch, auf den ich alsbald zurückkommen werde.)

Aus einem Vergleich der Linie *B* mit der Linie *A* ersieht man ohne weiteres, daß der von Runge an dem im Golf von Biscaya aktivierten Drahte beobachtete Verlauf des Entaktivierungsvorganges zunächst eine Strecke lang ziemlich ähnlich, wenngleich ein wenig rascher erfolgt als der von Miß Brooks für die induzierte Aktivität des Radiums beobachtete, daß er dann aber langsamer wird, als er sein müßte, wenn nur die Umwandlungsprodukte des Radiums die Ursache der Erscheinung sein würden.

Wer Untersuchungen über die Natur der Produkte anstellen will, von denen die induzierte Aktivität der Körper herrührt, wird mit großem Nutzen die analytische Untersuchung zu Rate ziehen, die Runge über diese seine Beobachtung durchgeführt hat. Aus den Erwägungen und den Berechnungen ergibt sich, daß die Aktivität des im Golf von Biscaya exponierten Drahtes teils von Umwandlungsprodukten des Radiums, und teils von einer anderen Ursache

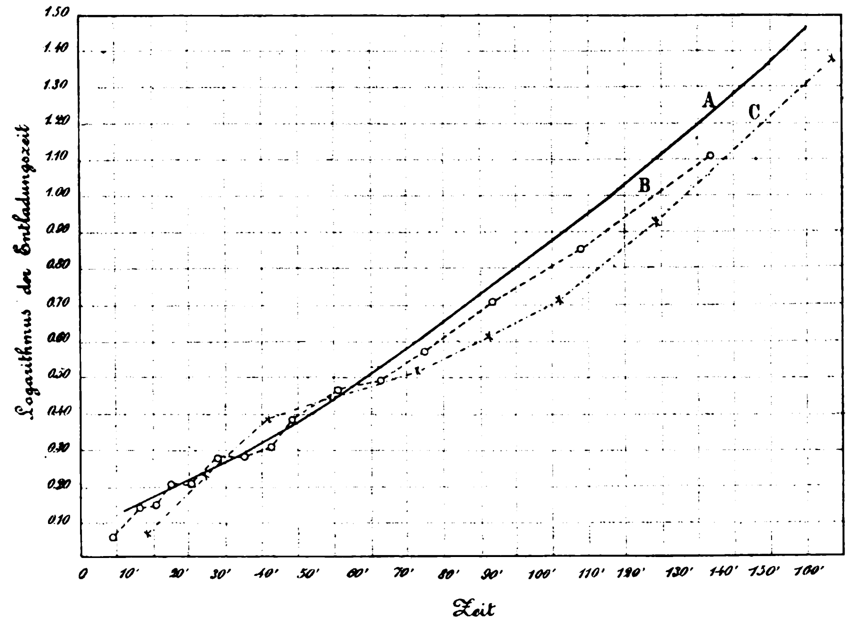


Fig. 4.

herrührte, die weder dem Radium noch dem Thorium zuzuschreiben war, und die nach Runges Ansicht möglicherweise auf der Gegenwart noch unbekannter radioaktiver Produkte beruhen könnte.

Weitere Beobachtungen über die induzierte Radioaktivität auf dem Meere wurden, gleichfalls von Runge, im Kanal und längs der Südküste von Spanien ausgeführt. In diesen beiden Fällen war indessen das Festland viel weniger weit entfernt als im vorhergehenden Falle. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die Aktivierung im Kanal erwies sich als beträchtlich geringer, die längs der Südküste von Spanien als größer als die im Golf von Biscaya erhaltene; das Entaktivierungsgesetz erwies sich als ähnlich dem

des Radiums, ohne irgendwelche Anzeichen für die Gegenwart von Produkten des Thoriums oder anderen radioaktiven Substanzen.

Schließlich ist noch zu bemerken, daß eine Bestimmung der induzierten atmosphärischen Aktivität, die Runge auf dem Hainberge bei Göttingen unternahm, das Ergebnis lieferte, daß die induzierte Aktivität in diesem Falle allein den Umwandlungsprodukten des Radiums und des Thoriums zuzuschreiben war, ohne daß irgendeine Andeutung für die Gegenwart radioaktiver Produkte anderer Art vorhanden gewesen wäre, wie es bei dem Versuche im Golf von Biscaya der Fall war.

Diesen Versuchen von Runge folgte ein solcher von Pacini[1]), der an Bord des Kgl. italienischen Schiffes „Fulmine" im Golf von Ligurien, ungefähr 15 Meilen von der Küste entfernt, am 23. Juli 1907 angestellt wurde. Bei diesem Versuche war ein 12 m langer Draht, der von einer kleinen, durch ein Uhrwerk betriebenen Wimshurstmaschine aufgeladen wurde, mittels isolierender Halter zwischen dem Bug und der Kommandobrücke aufgehängt. Die Höhe des Drahtes über der Meeresoberfläche betrug am vorderen Ende ungefähr 2 m und am hinteren Ende ungefähr 4 m. Die Exposition dauerte von 9 Uhr vormittags bis 6 Uhr nachmittags, also ununterbrochen 9 Stunden. Der Himmel war heiter, der Wind wehte schwach bis mäßig aus SO, und das Meer war leicht bewegt.

Die Logarithmen der Entladungszeiten liefern die Linie C der Figur 4, deren Linien A und B sich, wie bereits erwähnt, auf die Beobachtungen von Miß Brooks über die durch die α-Strahlen gemessene induzierte Aktivität des Radiums bzw. auf die Beobachtungen von Runge über die induzierte atmosphärische Aktivität im Golf von Biscaya beziehen.

Wie man sieht, zeigt die Linie, welche die Entaktivierung des im Golf von Ligurien aktivierten Drahtes darstellt, ausgesprochene Abweichungen gegenüber der Radiumkurve in demselben Sinne wie die von Runge im Golf von Biscaya beobachteten. Auf Grund dieses Versuches kann man, wie Pacini selbst schließt, nur sagen, daß die induzierte atmosphärische Aktivität im Golf von Ligurien, etwa 15 Meilen von der Küste entfernt, unter den oben genannten meteorologischen Verhältnissen, zum großen Teil von Radium herrührt, während jedes Anzeichen für das Vorhandensein von Thorium fehlt. (Die Aktivität war nämlich nach Ablauf von 200 Minuten seit Been-

1) N. Cim., Januar 1908.

digung der Aktivierung nicht mehr meßbar.) Auch in diesem Falle bleibt die Möglichkeit der von Runge gemachten Annahme der Gegenwart irgendwelcher von denen des Radiums und des Thoriums verschiedener radioaktiver Produkte offen. Man kann übrigens auf Grund des Ergebnisses dieser Versuche die Gegenwart von Umwandlungsprodukten des Thoriums nicht absolut als ausgeschlossen betrachten, die bei der kurzen Lebensdauer der Thoriumemanation offenbar (im Gegensatz zu den Umwandlungsprodukten des Radiums) nicht an Ort und Stelle erzeugt werden könnten, sondern, falls sie vorhanden wären, vom Winde mitgeführt sein und daher, durch Vereinigung mit atmosphärischen Staubteilchen und mit Salzteilchen, so große Teilchen bilden würden, daß sie dem Einflusse des durch den Draht erzeugten elektrostatischen Feldes nicht mehr gehorchen würden.

Weitere Versuche über die Aktivierung eines Drahtes auf dem Meere hat Dike[1]) in den Jahren 1907 und 1908 auf der Magnetic Survey Yacht „Galilee" angestellt. Leider verhinderten Beschädigungen der Apparate die Ausführung einer größeren Anzahl von Versuchen. Der 10 m lange Draht wurde auf etwa 1000 Volt aufgeladen. Die verhältnismäßig nahe an der Küste, beispielsweise an der Küste von Alaska, in der Cookstraße, angestellten Versuche zeigten deutlich das Vorhandensein eines radioaktiven Materials, dessen charakteristische Abklingungsperiode ungefähr 40 Minuten betrug. Auf hohem Meere war dagegen keinerlei Aktivierung nachzuweisen. Es ist interessant zu bemerken, daß das unmittelbar nach dem Fallen gesammelte Regenwasser bei der Verdampfung keinen merklich aktiven Rückstand hinterließ. Dike besorgt indessen, daß die Empfindlichkeit der Apparate nicht die äußerste war, und daß es nicht ausgeschlossen ist, daß es bei Verwendung empfindlicherer Hilfsmittel vielleicht möglich gewesen wäre, sowohl an dem Drahte als auch an dem Verdampfungsrückstand des Regenwassers eine Spur induzierter Aktivität nachzuweisen. Diese Aktivität ist indessen sicherlich in diesem Falle nur ein winziger Bruchteil jener, die man in ähnlichen Fällen auf dem Festlande beobachtet.

In einer ganz kürzlich erschienenen Veröffentlichung[2]) teilt Sieveking die Ergebnisse einiger Versuche mit, die er auf hohem Meere zwischen Alexandrien und Neapel ausgeführt hat. Der Entaktivierungsvorgang zeigte sich bei seinen beiden Versuchen dem des Radiums

1) Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity **13**, 119, 1908.
2) Phys. Zeitschr. **10**, 398, 1909.

ähnlich, ohne daß ein Anzeichen für das Vorhandensein von Thoriumprodukten in merklicher Menge vorläge, gerade wie es Runge und Pacini beobachtet haben. Eine bei schönem Wetter in der Nähe der Pyramiden bei Kairo vorgenommene Aktivierung lieferte ein Abklingungsgesetz vom reinen Radiumtypus, aber von viel größerer Intensität als bei den Versuchen auf dem Meere. Die Exposition des Drahtes dauerte in jedem Falle 2 Stunden, und die Ladung betrug ungefähr —2000 Volt.

Das Vorhandensein radioaktiven Materiales in der Luft über dem Ozean ist mit der Frage nach der Ionisation der Luft daselbst verknüpft. Eve[1]) hat die Ergebnisse von Versuchen mitgeteilt, die er in dieser Richtung während einer Überfahrt von Montreal nach Liverpool vom 21. bis zum 30. Juni 1906 angestellt hat. Die Anzahl der Ionen beiderlei Vorzeichens ist nun auf dem Ozean und auf dem Festlande nahezu dieselbe.

Ergebnisse derselben Art haben A. Boltzmann[2]) zwischen Hamburg und New York, Burbank[3]) zwischen Liverpool und Boston, schließlich F. Kohlrausch[4]) erhalten.

Wenn man nun aber die Ionisierung der Luft hauptsächlich auf radioaktive Ursachen zurückführen will, so kann man beobachten, daß sich das Vorkommen von Umwandlungsprodukten in der Atmosphäre allerdings durch die Annahme erklären läßt, daß Emanationen aus dem Erdreich entbunden werden, daß man aber zu dem Schlusse gelangen würde, daß die Ionisation auf hohem Meere, ganz im Gegensatz zu dem vorstehend angeführten Ergebnissen, geringer sein muß als auf dem Festlande; es sei denn, daß im Meerwasser so viel radioaktives Material enthalten wäre, daß dadurch die Menge der aus dem Meere hervordringenden Emanation von derselben Größenordnung sein würde wie die der aus der Oberfläche des Erdbodens entweichenden.

Nun hat Eve[5]) für den Radiumgehalt im Meereswasser einen Mittelwert von $0{,}0009 \cdot 10^{-12}$ Gramm auf ein Gramm gefunden, also eine Menge, die ungefähr fünfhundertmal kleiner ist wie die, welche Strutt für den mittleren Radiumgehalt in den Materialien gefunden hat, aus denen sich die Erdrinde zusammensetzt.

1) Phil. Mag., Februar 1907. — Phys. Zeitschr. **8**, 286, 1907.
2) Wien. Ber. **113**, Dezember 1904; Phys. Zeitschr. **6**, 132, 1905.
3) Terrestrial Magnetism and Atmospheric Electricity **10**, 126, 1905.
4) Wien. Ber. **118**, Januar 1909.
5) Phil. Mag., Juli 1909.

Indessen ist zu beachten, daß Joly[1]) aus einer Reihe von Versuchen für den Radiumgehalt im Meerwasser im Mittel den Wert $0{,}0255 \cdot 10^{-12}$ Gramm im Kubikzentimeter findet. Wie übrigens Joly selbst bemerkt, kann ein sehr geringer Anteil von Radium im Meerwasser Wirkungen hervorrufen, die denen vergleichbar sind, welche die in den Gesteinen enthaltenen viel größeren Mengen hervorrufen, weil nämlich im ersteren Falle, wegen der Beweglichkeit des Mediums, die Emanation, die sich beständig in die Atmosphäre verbreitet, aus viel beträchtlicheren Massen hervorgehen muß als im letzteren Falle.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[2]) teilt dann Costanzo die Ergebnisse von Messungen der Leitfähigkeit der Luft mit, die er mit einem Zerstreuungsapparat auf dem Mittelmeere angestellt hat. Aus dem Umstande, daß sich die Ionisation während seiner Seereise von einem Ort zum andern änderte, und zwar trotzdem die meteorologischen Faktoren nahezu unverändert blieben, sucht Costanzo den Schluß zu ziehen, daß die in der Luft über dem Meere enthaltene Radiumemanation nicht aus dem Meere selbst komme, sondern durch den Wind vom Festlande her dorthin getragen werde. Diese Versuche reichen indessen nicht aus, um einen solchen Schluß zu rechtfertigen, denn die mehr oder minder große Leichtigkeit, mit der sich die Emanation aus dem Wasser verbreiten kann, mag durch verschiedene noch nicht genau bestimmte Faktoren beeinflußt werden, wie zum Beispiel durch die Strömungen oder durch den mehr oder minder bewegten Zustand des Meeres u. a. m.

Das Fehlen der Umwandlungsprodukte des Thoriums unter denen, die man gewinnt, wenn man die Aktivierung auf dem Meere vornimmt, würde beweisen, daß der von Joly[3]) gefundene mittlere Thoriumgehalt im Meerwasser von ungefähr 10^{-8} Gramm per Gramm nicht ausreicht, um eine Emission von Emanation hervorzurufen, die merkliche Wirkungen hervorbringen könnte. —

---

1) Phil. Mag., März 1908.
2) Phys. Zeitschr. **10**, 197, 1909.
3) Phil. Mag., Mai 1909.

(Aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 27. Juli 1909.)

Bericht über die neueren Untersuchungen der kristallinischen Flüssigkeiten.

Von **Rudolf Schenck.**

Seit dem Erscheinen des grundlegenden Lehmannschen Werkes über die flüssigen Kristalle (Leipzig 1904), sowie des Buches von R. Schenck, welches auch die Arbeiten der Physikochemiker berücksichtigt, ist eine große Menge wichtigen und für die Auffassung der kristallinischen Flüssigkeiten äußerst wertvollen Materials zutage gefördert worden.

Man darf wohl mit Recht sagen, daß die von O. Lehmann und vom Verfasser dieses Berichts von Anfang an verfochtene Auffassung und Deutung der merkwürdigen Erscheinungen die Feuerprobe bestanden haben. Vor allen Dingen haben die schönen Arbeiten Vorländers die Lage wesentlich geklärt und die Frage nach der Natur der kristallinischen Flüssigkeiten zu einem gewissen Abschluß gebracht.

Daher erscheint es jetzt an der Zeit, die neuen Untersuchungsergebnisse, welche in den verschiedensten Zeitschriften niedergelegt sind, im Zusammenhange darzustellen und sie so weiteren Kreisen zugänglich zu machen. Daß wir uns dabei auf die Fragen, welche den Physiker und den Chemiker interessieren, beschränken, alle Spekulationen biologischer Art aber, zu denen gewisse Erscheinungen angeregt haben, von der Betrachtung ausschließen, wird der Leser verständlich finden. Wollten wir diese berücksichtigen, so würden wir uns auf einen gar zu unsicheren Boden begeben müssen. (Eine Zusammenstellung der während der Jahre 1905 bis 1909 erschienenen Publikationen gibt die folgende Tabelle:)

Literaturverzeichnis.

1. G. Adami und L. Aschoff, On the Myeline, Myeline Bodies, and Potential fluid Crystals of the Organism. Proceedings of the Royal Society 78, (B), 30, 359—368 und Chem. Centralbl. 1906, II, 1848.
2. A. Bogojawlensky und N. Wingradow, Schmelz- und Klärungskurven der flüssigen Kristalle und ihrer Mischungen. Chem. Centralbl. 1908, I, 86; Zeitschr. f. phys. Chem. **60**, 433—440, 1907; **64**, 229—249, 1908.
3. E. Bose, Über die physikalischen Eigenschaften von Emulsionen, insbesondere über deren Beziehung zu den kristallinischen Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **8**, 317—352, 1907; Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 449, 1907
4. E. Bose, Über die Viskositätsanomalien beim Klärungspunkte sogenannter kristallinischer Flüssigkeiten.

5. E. Bose, Für und wider die Emulsionsnatur der kristallinischen Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **8**, 513—517, 1907.
6. E. Bose, Über die Viskositätsanomalien von Emulsionen und von anisotropen Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **9**, 707—708, 1908.
7. E. Bose, Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **9**, 708—713, 1908; Chem. Centralbl. 1908, II, 1969.
8. E. Bose, Zur Theorie der anisotropen Flüssigkeiten. II. Phys. Zeitschr. **10**, 230—244, 1909; Chem. Centralbl. 1909, I, 1448.
9. E. Bose, Viskositätsanomalien anisotroper Flüssigkeiten im hydraulischen Strömungszustande. Chem. Centralbl. 1909, I, 707; Phys. Zeitschr. **10**, 32—36, 1909.
10. E. Bose und F. Conrat, Viskositätsanomalien beim Klärungspunkte von kristallinischen Flüssigkeiten. Chem. Centralbl. 1908, I, 1243; Phys. Zeitschr. **9**, 169—173, 1908.
11. C. Bühner, Beiträge zur Kenntnis der kristallinischen Flüssigkeiten. Dissertation Marburg 1906.
12. F. Conrat, Verhalten der Dichte des Anisaldazins beim Klärungspunkt. Phys. Zeitschr. **10**, 202—206, 1909; Chem. Centralbl. 1909, I, 1376.
13. A. Cotton und H. Moutton, Neue optische Eigenschaften (magnetische Doppelbrechung) gewisser nicht kolloidaler organischer Flüssigkeiten. Chem. Centralbl. 1907, II, 1381; C. R. d. l'Acad. des sciences **145**, 229.
14. F. Dickenschied, Untersuchungen über Dichte, Reibung und Kapillarität kristallinischer Flüssigkeiten. Dissertation Halle 1908.
15. E. Dorn und W. Lohmann, Bestimmungen der optischen Konstanten einiger flüssiger Kristalle. Chem. Centralbl. 1909, II, 251; Annalen d. Physik (4) **29**, 533, 1909.
16. K. Fuchs, Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Kristalle. Annal. d. Physik (4), **20**, 77, 1906.
17. K. Fuchs, Die Gestaltungskraft fließender Kristalle. Verhandlungen d. deutsch. phys. Gesellsch. G. **8**, 315.
18. K. Fuchs, Über die van der Waalssche Formel. Annal. d. Physik **22**, 469, 1907.
19. Gattermann, Synthesen aromatischer Aldehyde (Kondensation mit Benzidin). Lieb. Ann. **347**, 351, 1906; **357**, 313, 1906.
20. Gradenwitz, Scheinbar lebende weiche Kristalle. Reclams Universum **22**, 1243, 1906.
21. Hansen, Flüssig-kristallinische Substanzen. Dissertation Halle 1907.
22. Hulme, Über kristallinisch-flüssige Substanzen. Dissertation Halle 1907.
23. F. M. Jaeger, Über einzelne Probleme der heutigen Kristallkunde und ihre Wichtigkeit für das Studium der Chemie. Chemisch Weekblad **2**, 323—348; Chem. Centralbl. 1905, II, 162.
24. F. M. Jaeger, On a substance which possesses numerous different liquid phases of which three at least are stable in regard to the isotropous liquid. Akad. d. Wissensch. Amsterdam 1906, 359.
25. F. M. Jaeger, Sur les éthers-sels des acides gras avec les deux Phytostérines de la graisse de Calabar et sur les dérivés analogues de la

Cholestérine qui possèdent trois phases liquides stables. Rec. d. trav. chim. **26**, 311, 1907; Chem. Centralbl. 1907, II, 1084.
26. F. M. Jaeger, Stoffe, die 3 flüssige Phasen bilden. Chem. Centralbl. 1907, II, 1321; Chem. News **96**, 100.
27. F. M. Jaeger, On substances which possess more than one stable liquid state, and on the phenomena observed in anisotropous liquids. Akad. d. Wissenschaft, Amsterdam 1907, 472.
28. F. M. Jaeger, On irreversible phase-transitions in substances which may exhibit more than one liquid condition. Akad. d. Wissenschaft, Amsterdam 1907, 483.
29. F. M. Jaeger, On the anisotropous liquid phases of the butyric ester of dihydrocholesterol, and on the question as to the necessary presence of an ethylene double bond for the occurrence of these phenomena. Akad. d. Wissenschaft, Amsterdam 1907, 701.
30. F. M. Jaeger, Sur les ethers-sels des acides gras avec la Cholestérine et la Phytostérine, et sur les phases liquides anisotropes des dérivés de la Cholestérine. Rec. de trav. chim. **25**, 334, 1907; Chem. Centralbl. 1907, I, 13.
31. F. M. Jaeger, Bemerkungen über Phytosterylacetreaktion von Börner, als Mittel zum Nachweis der Verfälschungen von tierischen und Pflanzenfetten. Chem. Centralbl. 1907, I, 703; Chemisch Weckblad **4**, 1—10.
32. E. Knoevenagel, Entwicklung der Stereochemie zu einer Motostereochemie. Verhandlungen d. naturhist.-mediz. Vereins zu Heidelberg, **9**, 191, 1907.
33. O. Lehmann, Die Gleichgewichtsform fester und flüssiger Kristalle. Annal. d. Physik (4) **16**, 160 und **17**, 728, 1905.
34. O. Lehmann, Näherungsweise Bestimmung der Doppelrechnung fester und flüssiger Kristalle. Annal. d. Physik (4) **17**, 728 und **18**, 796, 1905.
35. O. Lehmann, Drehung der Polarisationsebene und der Absorptionsrichtung bei flüssigen Kristallen. Annal. d. Physik (4) **18**, 808, 1905.
36. O. Lehmann, Scheinbar lebende weiche Kristalle. Chemikerzeitung **30**, Heft 1, 1906.
37. O. Lehmann, Homöotropie und Zwillingsbildung bei fließend-weichen Kristallen. Annal. d. Physik (4) **19**, 1, 1906.
38. O. Lehmann, Fließend-kristallinische Trichiten, deren Kraftwirkungen und Bewegungserscheinungen. Annal. d. Physik (4) **19**, 22, 1906.
39. O. Lehmann, Bemerkungen zu der Notiz von K. Fuchs: Die Gestaltungskraft fließender Kristalle. Verhandl. d. deutsch. phys. Gesellschaft **8**, 324, 1906.
40. O. Lehmann, Die Gestaltungskraft fließender Kristalle. Verhandl. d. deutsch. phys. Gesellsch. **8**, 143, 1906; Phys. Zeitschr. **7**, 722—729, 1906.
41. O. Lehmann, Flüssige und scheinbar lebende Kristalle. Verhandl. d. deutsch. phys. Gesellschaft **8**, 528, 1906; Phys. Zeitschr. **7**, 789 bis 793, 1906.
42. O. Lehmann, Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens. (Vortrag 40 und 41.) Leipzig, J. A. Barth, 1906.

43. O. Lehmann, Scheinbar lebende flüssige Kristalle. Natur und Schule 6, 111, 1907.
44. O. Lehmann, Flüssige Kristalle und ihre Analogien zu den niedrigsten Lebewesen. Kosmos, Handweiser für Naturfreunde 4, Heft 1 u. 2, 1907.
45. O. Lehmann, Die Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen. Phys. Zeitschr. 7, 578—584, 1906.
46. O. Lehmann, Über flüssige Kristalle. Erwiderung auf die Äußerungen der Herren E. Riecke, B. Weinberg, W. Nernst und K. Fuchs. Phys. Zeitschr. 8, 42—51, 1907.
47. O. Lehmann, Die Bedeutung der flüssigen und scheinbar lebenden Kristalle für die Theorie der Molekularkräfte. Verhdl. des Naturwissenschaftl. Vereins in Karlsruhe 19, 1906.
48. O. Lehmann, Stoffe mit drei flüssigen Zuständen, einem isotrop- und zwei kristallinisch-flüssigen. Zeitschr. für phys. Chemie 56, 750, 1906.
49. O. Lehmann, Erweiterung des Existenzbereiches flüssiger Kristalle durch Beimischungen. Annal. d. Physik (4) 21, 181, 1906.
50. O. Lehmann, Über die van der Waalssche Theorie und die Kontinuität der Aggregatzustände. Erwiderung an K. Fuchs. Ann. d. Physik (4), 22, 469, 1907.
51. O. Lehmann, Molekulare Drehmomente bei enantiotroper Umwandlung. Annal. d. Physik (4) 21, 381, 1906.
52. O. Lehmann, Fließende Kristalle und Organismen. Archiv für Entwicklungsmechanik der Organismen 21, Heft 3, 1906.
53. O. Lehmann, Die Kontinuität der Aggregatzustände und die flüssigen Kristalle. Annal. d. Physik (4) 20, 77, 1906.
54. O. Lehmann, Die Struktur der scheinbar lebenden Kristalle. Annal. d. Physik (4) 20, 67, 1906.
55. O. Lehmann, Dampf- und Lösungstension an krummen Flächen. Phys. Zeitschr. 7, 392—395, 1906.
56. O. Lehmann, Flüssige Kristalle und mechanische Technologie. Phys. Zeitschr. 8, 386—391, 1907.
57. O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Kristalle. Anleitung zur Demonstration ihrer Eigenschaften sowie ihrer Beziehungen zu anderen flüssigen und zu den festen Kristallen in Form eines Dreigespräches. J. F. Schreiber, Eßlingen und München 1907.
58. O. Lehmann, Bemerkungen zu Fr. Reinitzers Mitteilung über die Geschichte der flüssigen Kristalle. Annal. d. Physik 27, 1908.
59. O. Lehmann, Scheinbar lebende Kristalle. Archiv für Entwicklungsmechanik d. Organismen 26, 3. Heft, 1908.
60. O. Lehmann, Scheinbar lebende Kristalle, Pseudopodien, Cilien und Muskeln. Biologisches Centralbl. 28, Nr. 15 u. 16, 1908.
61. O. Lehmann, Scheinbar lebende fließende Kristalle. Künstliche Zellen und Muskeln. Rivista di Scienza „Scientia“ 1908, Nr. 8.
62. O. Lehmann, Bemerkungen zu den Abhandlungen von D. Vorländer und Ada Prins über flüssige Kristalle. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 41, Heft 15, 3774.

63. O. Lehmann, Flüssige Kristalle. Chem. Centralbl. 1908, I, 1962; II, 1911; Annal. der Physik (4) **25**, 852—860; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 3774—3783.

64. O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Myelinformen und Muskelkraft. Ber. d. deutsch. Phys. Gesellsch. **6**, 321—330; Chem. Centralbl. 1908, II, 3.

65. O. Lehmann, Künstliche Zellen mit flüssig-kristallinischen Wänden. Ber. d. deutsch. phys. Gesellsch. **6**, 406—409; Chem. Centralbl. 1908, II, 279.

66. O. Lehmann, Flüssige Kristalle. Chem. Centralbl. 1909 (I), 331; Revue générale de Chimie pure et appl. **12**, 184—186.

67. O. Lehmann, Geschichte der flüssigen Kristalle. Chem. Centralbl. 1909, II, 407; Annal. d. Physik (4) **27**, 1099—1102.

70. M. Münden, Kristallflüssiger Zustand als allgemeine Eigenschaft der Materie. Chem. Centralbl. 1909, I, 487; Zeitschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **3**, 304—305.

71. W. Nernst, Diskussion über flüssige Kristalle auf dem VI. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu Rom 1906. Zeitschr. für Elektrochemie **12**, 431, 1906.

72. Przibram, Kristallanalogien zur Entwicklungsmechanik der Organismen. Archiv für Entwicklungsmechanik **22**, 207, 1907.

73. L. Puccianti, Messungen der Viskosität an Lehmannschen flüssigen Kristallen. Atti R. Accad. dei Lincei (5) **16**, I, 754, 1907; Chem. Centralbl. 1907, II, 277.

74. P. Pawlow, Über das Verhältnis der Oberflächenmodifikationen fester kristallinischer Stoffe und über die Natur flüssiger Kristalle. Journal Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **41**, Phys. Teil 685—688; Chem. Centralbl. 1909, II, 1299.

75. Ada Prins, Flüssige Mischkristalle in binären Systemen. Zeitschr. für phys. Chemie **67**, 689, 1909.

76. G. Quincke, Flüssige Kristalle, Myelinformen, künstliche Zellen und flüssige kristall. Wände. Chem. Centralbl. 1908, II, 1483; Ber. d. deutsch. phys. Gesellsch. **6**, 615—618.

77. R. Reiger, Über die Elastizität von Gelatinelösungen und eine Methode zur Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit. Phys. Zeitschr. **8**, 537—541, 1907.

78. C. Rohloff und Shinjo, Grenze zwischen dem festen und flüssigen Zustand bei Gelatinelösungen. Chem. Centralbl. 1907, II, 569; Phys. Zeitschr. **8**, 442—446, 1907.

79. Fr. Reinitzer, Geschichte der flüssigen Kristalle. Chem. Centralbl. 1908, II, 1482; Annal. d. Physik (4) **27**, 213—224.

80. Rhumbler, Aus dem Lückengebiet zwischen organischer und anorganischer Materie. Ergebnisse der Anatomie und Entwicklungsgeschichte **15**, 1906.

81. T. Rotarski, Reduktion von Nitroverbindungen in Gegenwart von Alkali. Chem. Centralbl. 1905, II, 893; Journal Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **37**, 569—575.

82. T. Rotarski und Shemntschushny, Pyrometrische Untersuchungen

der sogenannten flüssigen Kristalle. Chemikerzeitung 1904, 1108; Annal. d. Physik (4) **17**, 185, 1905.

83. L. Rotinianz und T. Rotarski, Thermische Untersuchungen einer anisotropen Flüssigkeit. Chem. Centralbl. 1907, I, 468; Journal Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **38**, 782—789.
84. W. Roux, Angebliche künstliche Erzeugungen von Lebewesen. Umschau 1906, Nr. 8; Archiv für Entwicklungsmechanik **24**, 684, 1907.
85. V. Rothmund, Studien über die kritischen Trübungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, I, 54.
86. R. Schenck, Über die Natur der kristallinischen Flüssigkeiten und der flüssigen Kristalle. Vortrag auf der Versammlung der Bunsengesellschaft zu Karlsruhe nebst anschließender Diskussion von G. Tammann und O. Lehmann. Zeitschr. für Elektrochemie 1905, 951.
87. G. Schroeter, Über β-Alkylzimtsäure. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **41**, 8, 1908.
88. H. Siedentopf, Über ein neues physikalisch-chemisches Mikroskop. Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 593, 1906.
89. H. Siedentopf und E. Sommerfeld, Über die Anfertigung kinematographischer Mikrophotographien der Kristallisationserscheinungen. Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 325, 1907.
90. E. Sommerfeldt, Untersuchung flüssiger Kristalle im konvergent polarisierten Licht. Chem. Centralbl. 1908, I, 1512; Phys. Zeitschr. **9**, 234—235, 1908.
91. E. Sommerfeldt, Über flüssige und scheinbar lebende Kristalle. Phys. Zeitschr. **8**, 799—800, 1907.
92. A. Smits, p. t. x. — Raumfigur für ein System von 2 Komponenten, welche in der festen oder flüssig-kristallinischen Phase in allen Verhältnissen mischbar sind. Chem. Centralbl. 1909, II, 1405; Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 464—469.
93. B. Specht, Inauguraldissertation Halle 1908. (Aus dem phys. Institut der Universität Halle, Direkt. Prof. Dorn.)
94. G. Tammann, Über die Natur der „flüssigen Kristalle" III. Annal. d. Physik **19**, 421, 1906.
95. D. Vorländer, Über kristallinisch-flüssige Substanzen. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **39**, 803, 1906.
96. D. Vorländer, Neue Erscheinungen beim Schmelzen und Kristallisieren. Zeitschr. für phys. Chem. **57**, 357, 1906.
97. D. Vorländer, Substanzen mit mehreren festen und flüssigen Phasen. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 1415, 1907.
98. D. Vorländer, Einfluß der molekularen Gestalt auf den kristallinisch-flüssigen Zustand. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 1970, 1907.
99. D. Vorländer, Über Polymorphie der Flüssigkeiten. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. **40**, 4527, 1907.
100. D. Vorländer, Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Kristalle. Zeitschr. f. phys. Chemie **61**, 166, 1907.
101. D. Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen. Stuttgart, Ferd. Enke, 1908.

102. D. Vorländer, Über durchsichtige klare, kristallinische Flüssigkeiten. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 2033—2052; Chem. Centralbl. 1908, **I**, 564.
103. D. Vorländer und A. Gahren, Entstehung kristallinischer Flüssigkeiten durch Mischung von Substanzen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**, 1966, 1907.
104. D. Vorländer und H. Hauswaldt, Achsenbilder flüssiger Kristalle. Abhandlungen der Kaiserl. Leop. Carol. Deutschen Akademie d. Naturforscher **90**, 107—119; Chem. Centralbl. 1909, II, 1405.
105. Fr. Wallérant, Les corps crystallisés mous ou liquides d'après M. M. O. Lehmann et R. Schenck. Bull. soc. minéral. **28**, 260 bis 281, 1905.
106. Fr. Wallérant, Über die Beschaffenheit der kristallinischen Körper. Chem. Centralbl. 1906, I, 265; C.R. d. l'Acad. des sciences **141**, 768—770.
107. Fr. Wallérant, Die weichen und flüssigen Kristalle. Chem. Centralbl. 1906, I, 265; Bull. soc. franç. minéral. **28**, 260—281, 1905.
108. Fr. Wallérant, Nouvelles observations de M. Lehmann. Bull. soc. minéral. **29**, 62—67, 1906.
109. Fr. Wallérant, Schraubenförmige Entwicklung bei kristallisierten Körpern. Compt. rend. **143**, 155, 1906; Chem. Centralbl. 1907, I, 88.
110. Fr. Wallérant, Flüssige Kristalle von Cholesterylpropionat. Compt. rend. **143**, 605, 1906; Chem. Centralbl. 1907, I, 88.
111. Fr. Wallérant, Flüssige Kristalle von Ammoniumoleat. Compt. rend. **143**, 694, 1906; Chem. Centralbl. 1907, I, 24.
112. Fr. Wallérant, Sur les enroulements hélicoïdaux dans les corps cristallisés. Bull. soc. minéral. **30**, 43—60, 1907.
113. P. v. Weimarn, Der kristallinisch-flüssige Zustand als allgemeine Eigenschaften der Materie. Journal Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **40**, Phys. Teil 51—65; Journal Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **40**, Phys. Teil 329—333; Journal Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **40**, Phys. Teil 1323—1327; Zeitschr. für Chemie u. Industrie der Kolloide **3**, 166—168; Chem. Centralbl. 1908, II, 127, 130, 1910; 1909, I, 331, 487.
114. P. v. Weimarn, Ultramikroskopische Untersuchungen kristallinischer Flüssigkeiten. Chem. Centralbl. 1909, I, 1919; Journal Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **41**, 28—33, Phys. Teil, 91—96.
115. B. Weinberg, Über die theoretische Möglichkeit der Existenz von flüssigen Kristallen. Phys. Zeitschr. **7**, 831—832, 1906.
116. F. A. Willers, Über die Viskositätsanomalien von Emulsionen im turbulenten Strömungszustande. Phys. Zeitschr. **10**, 244—248, 1909; Chem. Centralbl. 1909, I, 1450.
117. Wolfson, Dissertation Freiberg 1905.
118. G. Wulff, Flüssige und fließende Kristalle. Chem. Centralbl. 1909, I, 1685; Zeitschr. f. Kristallogr. **46**, 261—265.
119. G. Wulff, Über sogenannte flüssige Kristalle und kristallinische Flüssigkeiten. Chem. Centralbl. 1909, II, 1405; Journal Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **41**, Phys. Teil 191—210.
120. G. Wulff, Die Natur kristallinischer Flüssigkeiten. Chem. Centralbl. 1908, I, 1003; Zeitschr. f. Kristallogr. **45**, 209—213.

I. Die chemischen Bedingungen für das Auftreten kristallinisch-flüssiger Substanzen.

Noch vor fünf Jahren war die Zahl der Substanzen, bei denen mehrere flüssige Zustände auftreten, die Zahl der Stoffe, bei denen auch im flüssigen Zustande Doppelbrechung beobachtet werden kann, eine verhältnismäßig kleine und ihre Entdeckung war eine völlig zufällige.

Jetzt ist man nicht mehr auf die reine Empirie angewiesen, wenn man neue kristallinisch-flüssige Substanzen aufsuchen will. Denn die Untersuchungen Vorländers haben als wichtiges Resultat ergeben, daß die Fähigkeit zur Bildung kristallinischer Flüssigkeiten in der allernächsten Beziehung zu dem Bau des Moleküles steht. Die Erkenntnis der Zusammenhänge hat ihn in den Stand gesetzt, bewußt zu suchen und in verhältnismäßig kurzer Zeit über zweihundert, zum Teil zum ersten Male dargestellte Stoffe mit den gewünschten Eigenschaften wirklich aufzufinden.

Wenn man die Liste der im Jahre 1905 bekannten Stoffe, wie sie in meiner Monographie „Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle" zusammengestellt ist, betrachtet, so fällt sofort auf, daß neben einer einzigen anorganischen Substanz, dem Jodsilber, nur hochmolekulare organische Verbindungen — und zwar neben den Salzen der Ölsäure, neben den Estern des in seiner Konstitution noch nicht völlig aufgeklärten Cholestearins — eine Reihe aromatischer Verbindungen auftreten. Diese Vertreter der aromatischen Reihe sind sämtlich para-Verbindungen und wenn wir uns die Formeln einiger der wichtigsten Beispiele, etwa des *p*-Azoxyanisols, des Anisaldazins und der *p*-Methoxyzimtsäure entwickeln, so sehen wir, daß sie samt und sonders einen langgestreckten Bau besitzen:

```
              H   H                  H   H
              C   C                  C   C
           /   ‥   \               /  ‥  \
CH3O · C<           >C—N — N—C<           >C · OCH3
           \\  ‥  //    \ O /     \\  ‥  //
              C   C                  C   C
              H   H                  H   H
```

= *p*-Azoxyanisol;

```
            H   H                               H   H
            C   C                               C   C
         /  ‥   \                            //      \\
CH3O · C<          >C—C=N—N=C—C<                      >C · OCH3
         \\ ‥  //      H      H              \        /
            C   C                               C   C
            H   H                               H   H
```

= Anisaldazin;

```
              H   H
              C   C
              /   \
CH3 · O · C<         >C—C=C—COOH = p-Methoxyzimtsäure.
              \\  //    H H
              C   C
              H   H
```

Diese langgestreckte Anordnung der Atome im Molekül findet sich bei allen Substanzen wieder, welche die Fähigkeit zur Bildung kristallinischer Flüssigkeiten besitzen. Auch die Konstitution der Ölsäure pflegt man sich durch eine lange offene Kette darzustellen.

Es hat sich nun gezeigt, daß die lineare Anordnung der Atome im Molekül eine der wesentlichen Bedingungen für das Auftreten flüssiger Kristalle ist, eine viel wesentlichere als die Art der einzelnen Atome oder Atomgruppen, welche miteinander verknüpft sind. Ob Stickstoff- oder Kohlenstoffatome, ob Schwefel oder Sauerstoff die Bausteine der Kette sind, ob die Kohlenstoffatome miteinander durch einfache, doppelte oder dreifache Bindungen verknüpft sind, ist von geringer Bedeutung, wenn nur die langgestreckte geometrische Gestalt des Moleküls vorhanden ist.

Daher kann man bei den Isomeren der oben genannten Stoffe, etwa bei dem ortho- oder meta-Azoxyanisol, trotzdem sie in chemischer Hinsicht der para-Verbindung sehr nahe stehen, niemals kristallinisch-flüssige Phasen beobachten. Es läßt sich an der entwickelten Formel die Differenz in der geometrischen Gestaltung gegenüber der para-Verbindung sofort übersehen.

```
           H   H                          H   H
           C   C                          C   C
           /   \                          /   \
CH3 O · C<       >CH           CH3 O—C<         >CH
           \\  //                         \\  //
           C   C                          C   C
           |   H                          H   |
           N\                                 N\
           | >O                               | >O
           N/                                 N/
           |   H                          H   |
           C   C                          C   C
           /   \                         //   \\
CH3 O · C<       >CH           CH3 O—C<         >CH
           \\  //                         \   /
           C   C                          C   C
           H   H                          H   H
   ortho-Verbindung.               meta-Verbindung.
```

Auch durch Substitution innerhalb der Ketten hat man es in der Hand, die Neigung zur Bildung kristallinischer Flüssigkeiten zu ver-

größern oder zu verkleinern, ihre Stabilität zu erhöhen oder zu erniedrigen. Zwar fehlt es uns an einem exakten Maße, diese Größe zu bestimmen, jedoch sind einige Abstufungen der Stabilität deutlich zu erkennen und diese können benutzt werden, um den Einfluß, welchen Einfügungen und Wegnahme von Atomgruppen innerhalb des Moleküls auf die liquokristallinen Eigenschaften ausüben, abzuschätzen.

Nicht bei allen Substanzen ist das Auftreten anisotroper Flüssigkeiten so leicht zu beobachten, wie bei dem *p*-Azoxyanisol, wo die Innehaltung eines Temperaturintervalles zwischen 116⁰ und 134⁰ ganz sicher zum Auftreten der gewünschten Phase führt. Hier ist der kristallinisch-flüssige von allen bekannten Zuständen der Substanz der stabilste, sowohl die festen Kristalle als die isotrope Schmelze gehen in ihn über. Die gegenseitigen Beziehungen der kristallinisch-festen und der kristallinisch-flüssigen Phase sind die enantiotrop dimorpher Modifikationen. Die Temperatur 116⁰, bei der die festen Kristalle in die trübe, anisotrope Flüssigkeit übergehen, entspricht in allen Stücken dem Umwandlungspunkt dimorpher Formen, der Klärungspunkt 134⁰ einem Schmelzunkt; hier schmelzen die flüssigen Kristalle zu einer amorphen Flüssigkeit. Als Maß für die Stabilität der anisotropen Flüssigkeit ließe sich die Länge des Temperaturintervalles wählen, innerhalb dessen sie, ohne eine Umwandlung zu erleiden, existieren kann.

Dieses Maß ist jedoch nicht zu brauchen, wenn die festen und die flüssigen Kristalle zueinander im Verhältnis monotrop dimorpher Modifikationen stehen, von denen die feste stets die stabile zu sein pflegt. Unter diesen Umständen ist die anisotrope Flüssigkeit nur beim Unterkühlen der isotropen Schmelze unter den Schmelzpunkt der festen Kristalle und den tiefer gelegenen Übergangspunkt der beiden flüssigen Zustände ineinander zu erhalten.

Wir wollen uns die gegenseitige Lage der verschiedenen Umwandlungs- und Schmelzpunkte, welche sich ja sämtlich als Durchschnittspunkte der Dampfdruckkurven der einzelnen Zustände auffassen lassen, in einem schematischen Bilde vorführen. Sei B die Dampfdruckkurve der festen, C die der flüssigen Kristalle, A', A'', A''' die der isotropen Flüssigkeit, so stellt uns A' die Lage der Kurven vor, wie sie bei enantiotropen Modifikationen besteht. A'' und A''' geben das Bild wieder, wie es dem Verhältnis der Monotropie entspricht. Der Schmelzpunkt der flüssigen Kristalle S muß dann niedriger liegen als der der festen S'. Wie groß die Differenz zwischen den beiden Schmelzpunkten ist, wie stark unterkühlt werden muß, um die flüssigen Kristalle in

die Erscheinung treten zu lassen, hängt einmal von dem Winkel ab, den die Dampfdruckkurven der beiden kristallinischen Phasen miteinander bilden und weiter von der Lage der Dampfdruckkurve der isotropen Schmelze. Je größer nun die Differenz der Schmelzpunkte ist, um so geringer wird die Zugänglichkeit der anisotropen Schmelze, denn je stärker man unterkühlen muß, um so größer wird die Gefahr, daß die Schmelze zu festen Kristallen erstarrt. Die Distanz der beiden Punkte (S und S') bietet also ein Maß für die Stabilitätsdifferenz der beiden Formen.

Ist der Abstand der Schmelzpunkte einigermaßen beträchtlich, so kann man an größeren Massen das Auftreten der anisotropen Flüssigkeit nicht mehr beobachten. Es bedarf besonderen Schutzes gegen Keime der festen Kristalle. Unter dem Mikroskope kann man in vielen

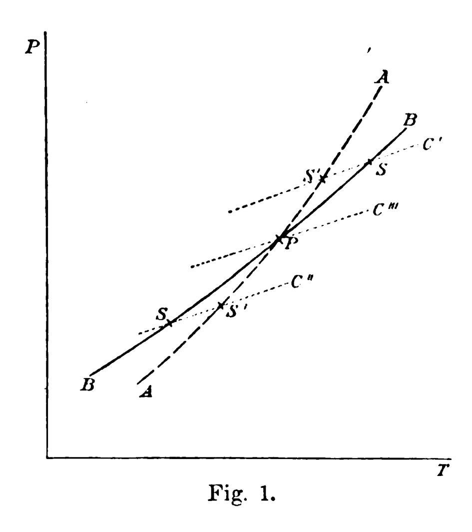


Fig. 1.

Fällen die labilen monotropen doppeltbrechenden Flüssigkeiten zur Anschauung bringen, nachdem man sie auf dem Objektträger unter einem Deckglas über den Schmelzpunkt erhitzt hat. Am leichtesten lassen sich kleine Tropfen bis zur Ausscheidung der flüssigen Kristalle unterkühlen.

Es gibt allerdings auch Fälle, in denen diese Beobachtungsmethode nicht zum Ziele führt. Hier kann man sich mit Vorteil der von Lehmann gemachten Erfahrung bedienen, daß kleine Zusätze fremder Substanzen die Stabilität labiler Modifikationen erhöhen. Auf diesem Wege ist es Vorländer gelungen, an einer ganzen Reihe von Ver-

bindungen, die früher stets negative Resultate gegeben hatten, die Fähigkeit zur Bildung kristallinischer Flüssigkeiten nachzuweisen.

Wir können also verschiedene Abstufungen der Stabilität unterscheiden, die sich zu der folgenden aufsteigenden Reihe zusammenstellen lassen:

1. Monotropie, labile kristallinflüssige Phase, beobachtbar nach Stabilisierung durch fremde Zusätze;

2. Monotropie, labile kristallinflüssige Phase, beobachtbar ohne Zusatz unter dem Mikroskop;

3. Monotropie, labile kristallinflüssige Phase, beobachtbar beim Unterkühlen unter den Schmelzpunkt;

4. Enantiotropie, stabile kristallinflüssige Phase, kleines Beständigkeitsintervall;

5. Enantiotropie, stabile kristallinflüssige Phase, großes Beständigkeitsintervall.

Es ist nun von großem Interesse, zu sehen, wie die Art der Substituenten in einer Verbindungsreihe ihren Einfluß auf die Stabilität der anisotropen Flüssigkeit äußert. Man kann deutlich sehen, wie alle Einflüsse, welche die langgestreckte Form des Moleküls begünstigen, die Beständigkeit der flüssigen Kristalle vergrößern, und alle Faktoren, welche — seien es nun Verzweigungen oder die Einführung voluminöser Komplexe — die geradlinige Form beeinträchtigen, ein Labilerwerden und schließlich das Verschwinden der liquokristallinen Eigenschaften bedingen.

Das gewaltige experimentelle Material, auf welches Vorländer seine Schlüsse stützt, in extenso wiederzugeben, ist nicht möglich. Zur Illustration der Beziehungen zwischen der Konstitution und den liquokristallinen Eigenschaften genügt es aber vollständig, einige charakteristische Beispiele herauszugreifen.

Wie lang bei Verbindungen der Fettreihe die Kette sein muß, damit die flüssigen Kristalle beobachtbar werden, ist noch nicht bekannt, dafür ist aber bei aromatischen Substanzen das durchforschte Gebiet um so größer. Während das Dibenzalphenylendiamin

$$\begin{array}{c} H \quad H \\ C \quad C \\ C_6H_5 \cdot CH{=}N{-}C\langle \qquad \rangle C{-}N{=}CH \cdot C_6H_5 \\ C \quad C \\ H \quad H \end{array}$$

eine kristallinisch-flüssige Phase nicht erkennen läßt, tritt eine solche

auf, wenn man einen weiteren Benzolkern in para-Stellung zwischen eines der Stickstoffatome und den mittleren Benzolkern schiebt. Ersetzt man das Phenylendiamin bei der Kondensation mit Benzaldehyd durch das zweikernige Benzidin, so erhält man eine Verbindung, bei der **Gattermann** bereits die Fähigkeit zur Bildung flüssiger Kristalle konstatiert hatte; sie besitzt die Formel

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & H\;\;H & & H\;\;H & \\
 & C\;\;C & & C\;\;C & \\
C_6H_5\cdot CH{=}N{-}C\langle & & \rangle C{-}C\langle & & \rangle C{-}N{=}CH\cdot C_6H_5\,. \\
 & C\;\;C & & C\;\;C & \\
 & H\;\;H & & H\;\;H &
\end{array}
$$

Dieselben Beziehungen kehren wieder bei den Abkömmlingen des Hydrochinons und des Dioxybiphenyls, in denen an Stelle des Hydroxylwasserstoffs eine Azyl- oder eine Äthylgruppe getreten ist. Der Verbindung

$$
\begin{array}{ccc}
 & H\;\;H & \\
 & C\;\;C & \\
COOC_2H_5\cdot O{-}C\langle & & \rangle C{-}O\cdot COOC_2H_5 \\
 & C\;\;C & \\
 & H\;\;H &
\end{array}
$$

fehlt die anisotrope Schmelze, dagegen tritt sie auf bei der längeren Kette

$$
\begin{array}{ccccc}
 & H\;\;H & & H\;\;H & \\
 & C\;\;C & & C\;\;C & \\
COOC_2H_5\cdot O{-}C\langle & & \rangle C{-}C\langle & & \rangle C{-}O\cdot COOC_2H_5\,. \\
 & C\;\;C & & C\;\;C & \\
 & H\;\;H & & H\;\;H &
\end{array}
$$

Den Einfluß der Verzweigung und seitlichen Substitution zeigen die folgenden Beispiele. Das Anisaldazin, an dessen Schmelze eine Reihe von Messungen durchgeführt worden sind, hat die Konstitution;

$$
\begin{array}{ccccc}
 & H\;\;H & & H\;\;H & \\
 & C\;\;C & & C\;\;C & \\
CH_3O\cdot C\langle & & \rangle C{-}\underset{H}{C}{=}N{-}N{=}\underset{H}{C}{-}C\langle & & \rangle C\cdot OCH_3\,; \\
 & C\;\;C & & C\;\;C & \\
 & H\;\;H & & H\;\;H &
\end{array}
$$

bei seinem Abkömmling dem Piperonaldazin, dem Azin des wohlriechenden Heliotropins, mit der Formel

```
        H   H                                   H   H
        C   C                                   C   C
O · C <       > C — C = N — N = C — C <       > C
        C   C       H           H           C   C       O
C       |   H                               H              > CH2
H2    — O                                                 O
```

dagegen ist keine kristallinisch-flüssige Phase vorhanden.

Aber nicht nur seitliche Substitutionen im Benzolkern, sondern auch solche in den Seitenketten machen sich geltend. Sehr gut zu sehen ist das an der *p*-Methoxyzimtsäure und ihren Derivaten, wie die folgende Tabelle zeigt.

Enantiotrop kristallinisch-flüssig	Nicht kristallinisch-flüssig
$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{H}{C}=\underset{H}{C} \cdot COOH$	$CH_3O \cdot C_6H_4-\underset{H}{C}=\underset{CH_3}{C}-COOH$
—	$CH_3O \cdot C_6H_4-\underset{H}{C}=\underset{C_2H_5}{C}-COOH$
—	$CH_3O \cdot C_6H_4-\underset{H}{C}=\underset{OC_2H_5}{C}-COOH$
—	$CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{CH_3}{C}=\underset{H}{C}-COOH$

In homologen Reihen mit endständigen Alkylen pflegt die liquokristalline Phase am deutlichsten und stabilsten aufzutreten bei den Äthylverbindungen; man kann das sofort verstehen, wenn man sich die Raumformeln dieser Reste vergegenwärtigt:

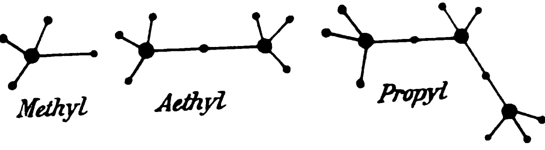


Fig. 2.

Ebenso pflegen Doppelbindungen, die den langen Ketten größere Steifigkeit verleihen, das Auftreten flüssiger Kristalle zu begünstigen. Die *p*-Methoxyzimtsäure ist zu ihrer Bildung befähigt, die *p*-Methoxyhydrozimtsäure, die zugehörige gesättigte Verbindung, nicht.

Diese wenigen Beispiele zeigen zur Genüge, daß lediglich die geometrische Konfiguration der Moleküle für das Zustandekommen aniso-

tropflüssiger Modifikationen maßgebend ist. Besonders günstig für ihr Auftreten liegen die Verhältnisse dann, wenn den langen Ketten durch eingelagerte Benzolkerne und Doppelbindungen eine gewisse Steifigkeit verliehen wird.

Mit dem letzteren Umstande mag es wohl auch zusammenhängen, daß Gruppen, welche leicht zu intramolekularen Umwandlungen und Tautomerieerscheinungen Veranlassung geben, eine Abschwächung der an und für sich vorhandenen Neigung zur Bildung kristallinisch-flüssiger Phasen herbeiführen. So wirkt die Anwesenheit von Phenolhydroxylen störend; bei den *p*-Oxyazo- und *p*-Oxyazoxyverbindungen, auch bei der Oxybenzoe- und Oxyzimtsäure ist nichts von liquokristallinen Eigenschaften zu bemerken. Diese treten aber sofort hervor, wenn den beweglichen Gruppen durch Azetylierung oder Alkylierung die Fähigkeit zur Bildung tautomerer Formen genommen wird.

Durch diese Ergebnisse der Vorländerschen Arbeiten sind wir nun in den Stand gesetzt, uns kristallinisch-flüssige Substanzen in unbeschränktem Maße und von jeder beliebigen Zusammensetzung darzustellen, denn die Zahl der möglichen Kombinationen und Variationen ist ja eine unendlich große. Es ist natürlich vorauszusehen, daß dabei sich mancherlei finden wird, was unser Interesse im höchsten Maße erregt.

Schon unter den neuen Verbindungen, mit denen uns Vorländer selbst beschenkt hat, sind so viele merkwürdige, unsere Erkenntnis der flüssigen Kristalle vertiefende und unser Wissen erweiternde, daß wir bei den Erscheinungen, welche sie darbieten, unbedingt etwas verweilen müssen.

II. Über die äußere Erscheinung der kristallinischen Flüssigkeiten.

Die mikroskopischen Untersuchungen O. Lehmanns hatten ergeben, daß man zwei zwar nicht wesensverschiedenen, aber doch durch das Bild, welches sie unter dem Mikroskop darbieten, unterscheidbaren Gruppen von anisotropen Flüssigkeiten begegnet. Sie sind unterschieden einmal durch ihre Zähigkeit, in viel auffälligerem Maße aber noch durch die Gestalt isoliert auftretender Partikelchen, welche sich aus den mit kleinen Zusätzen von Kolophonium, Bromnaphthalin oder Öl versehenen isotropen amorphen Schmelzflüssen beim Abkühlen ausscheiden. Als Typen für die beiden Gruppen können die beiden Substanzen *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und *p*-Azoxyanisol gelten.

Während man bei der ersten Substanz unter den beschriebenen Bedingungen die Ausscheidung von nadligen, in ihrer Form und ihrem

optischen Verhalten (einheitliche Auslöschung) an Kristalle erinnernde Gebilde erhält, ist es bei dem zweiten Stoffe nur möglich, kugelige, doppeltbrechende Flüssigkeitströpfchen zu beobachten. Die letzteren verdanken ihre Gestalt, die mit der gewöhnlicher amorpher Flüssigkeitstropfen übereinstimmt, einzig und allein der Wirkung der Oberflächenspannung. Auch die gestreckten kristallähnlichen Formen des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters sind flüssig, die einzelnen Stäbchen fließen ja bei der Berührung zusammen, schmiegen sich an feste Körper an und erleiden durch äußere Einwirkungen Deformationen, aber die Neigung zur Ausbildung gestreckter Formen ist doch so groß, daß sich der Einfluß der Oberflächenspannung nur durch eine Abrundung der Ecken und Kanten bemerkbar macht. Diese beiden Gruppen, zwischen denen übrigens alle Übergangsglieder vorhanden sind, unterscheidet Lehmann als fließende Kristalle (Beispiel: *p*-Azoxybenzoesäureäthylester) und flüssige Kristalltropfen (Beispiel: *p*-Azoxyanisol). Aggregate dieser Gebilde belegt man am besten mit dem Namen „kristallinische Flüssigkeiten".

Noch bis in die letzte Zeit ist von Physikern und von Mineralogen z. B. in einer Sitzung der mineralogischen Sektion auf der Dresdner Naturforscherversammlung 1907 gegen die Bezeichnung flüssige und fließende „Kristalle" Einspruch erhoben worden. Wie wenig dieser berechtigt ist, sehen wir an den Erfahrungen, welche Vorländer bei der mikroskopischen Beobachtung des bromierten *p*-Azoxyzimtsäureäthylesters gemacht hat. Am besten geben wir ihm selbst das Wort[1]).

„Bei Versuchen mit dem bromierten Azoxyzimtsäureester habe ich nun zufällig die Bedingungen getroffen, unter denen sich wirkliche flüssige Kristalle mit geraden Kanten und scharfen Winkeln aus der isotropen Schmelze bei Zusatz von sehr wenig Bromnaphthalin ausbildeten. Ich beobachtete völlig entwickelte Pyramiden mit vierseitiger rechteckiger Grundfläche, geraden Kanten und nur wenig abgeplatteter Spitze. Die meisten Pyramiden waren zu Doppelpyramiden vereinigt und an den Grundflächen durchwachsen, und zwar waren alle Einzelheiten dieser kreuzförmigen Durchwachsung an den Kanten und einspringenden Ecken zu verfolgen. Leider brachte eine minimale Änderung im Bromnaphthalinzusatz und in der Geschwindigkeit der Abkühlung das Bild zum Verschwinden. Ich habe bis jetzt nur Stäbchen und Plättchen mit geraden Kanten und rechten Winkeln auf die photographische Platte bringen können. Die Abbildung läßt besonders gut

1) Ztschr. f. phys. Chem. 57, 363, 1906.

an den kleinen, scharf ausgebildeten Kristallen erkennen, daß im Wachstum der Kristalle des flüssigen und des festen Aggregatzustandes kein wesentlicher Unterschied besteht. Die Form der größeren Kristalle wird durch die Oberflächenspannung, durch den flüssigen Zustand und durch Zusammentritt mehrerer Kristalle eigenartig abgeändert.“



Fig. 3.

Die erhaltenen Gestalten bei größeren Kristallen erinnern lebhaft an die bei dem *p*-Azoxybenzoesäureester zu beobachtenden (vgl. Fig. 3).

Dieses Beispiel zeigt uns zunächst die Berechtigung des Namens „flüssige Kristalle“; sie scheint mir aber weiter darzutun, daß auch zwischen flüssigen und starren Kristallen Übergangsglieder vorhanden sind, daß auch zwischen ihnen ein Wesensunterschied nicht besteht.

Das fast überreiche Untersuchungsmaterial von dünnflüssigen und von zähflüssigen anisotropen Schmelzen gestattet nun zunächst, die

Frage zu beantworten, ob zwischen dem Grade der Zähigkeit und dem Vermögen der in Lösungen suspendierten Teilchen, eine gestreckte kristallähnliche Gestalt anzunehmen, eine Beziehung besteht. Wenn auch im allgemeinen bei den zäherflüssigen die Neigung zur Bildung flüssiger Kristallnadeln vorherrscht, so scheint doch die Zähigkeit nicht die einzige Bedingung für die Gestaltung zu sein, denn es gibt sehr

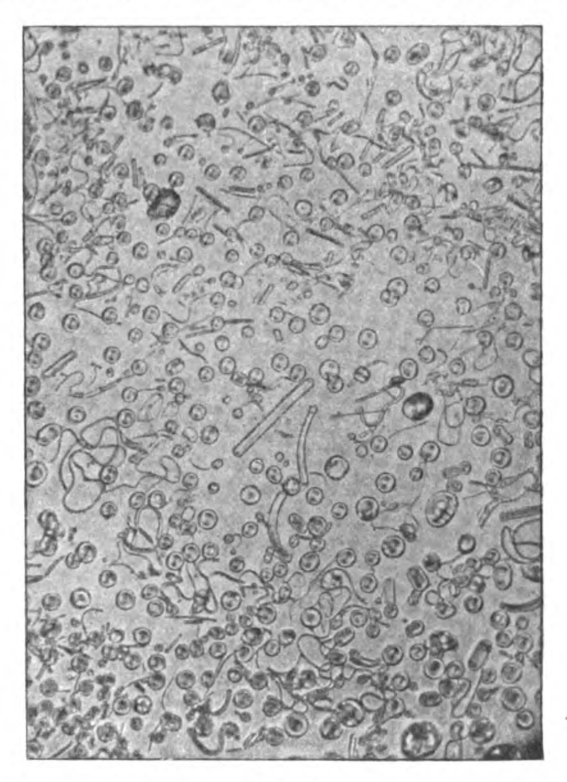


Fig. 4.

zähe Substanzen, welche unter allen Umständen nur kugelförmige Kristalltropfen liefern; es ist das z. B. stets der Fall bei den anisotropen Schmelzen des Anisalaminoazotoluols und des Phenetolazo-α-Naphtholäthyläthers. Die chemische Konstitution scheint nach allem wesentlich zu sein für die Größe der Gestaltungskraft, welche der Wirkung der Oberflächenspannung entgegenstrebt.

Bei der Muttersubstanz des eben beschriebenen Stoffes, dem p-Azoxyzimtsäureäthylester, dessen kristallinisch-flüssige Phase eine gal-

lertige Konsistenz besitzt, sind die Erscheinungen, solange man nur kleine Mengen von Zusätzen verwendet, denen des *p*-Azoxybenzoesäureesters im wesentlichen gleich. Vergrößert man aber die Menge des fremden Stoffes in der Schmelze, so erhält man höchst eigenartige Erscheinungen, deren Beschreibung O. Lehmann eine ganze Reihe von Abhandlungen gewidmet hat (vgl. Fig. 4, 5 u. 6).

Aus Auflösungen des Stoffes in Monobromnaphthalin sieht man beim Abkühlen an Tropfen des öfteren lange, feine Haare austreten, welche sich winden und krümmen und zu einem Knäuel verwirren. Bei kleinen Steigerungen der Temperatur verschwindet die Erscheinung

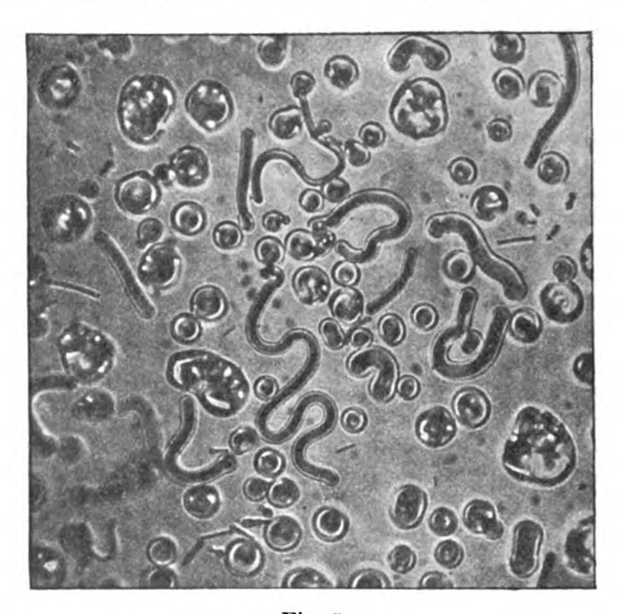


Fig. 5.

plötzlich mit merklichen Kraftäußerungen. Die Bildung dieser Trichiten läßt sich in Ruhe studieren, wenn man der Schmelze außer dem eben genannten Lösungsmittel noch einen dritten Stoff, etwa *p*-Azoxyphenetol, zufügt. Dann werden die Bildungsgeschwindigkeiten wesentlich kleinere und es wird möglich, alle einzelnen Phasen des Prozesses zu verfolgen. Man sieht, wie sich zunächst Vorwölbungen aus einem Tropfen bilden, die sich zu einem Stabe auswachsen und bei kleinen Temperatursteigerungen wieder schrumpfen. Das ganze Gesichtsfeld, in dem ja ein Temperaturgefälle zu herrschen pflegt, ist erfüllt von den merkwürdig-

sten Gebilden, Stäben, welche am Ende Kugeln tragen, geschlängelten Fäden usf. Alles ist in Bewegung, kurze Stäbchen bewegen sich bald vorwärts, bald rückwärts. Alle diese Gebilde haben eine gewisse Ähnlichkeit mit niederen Lebewesen, Bakterien, Diatomeen und Spermatozoen. Die Vorgänge bei der gegenseitigen Berührung erinnern an die Vorgänge der Kopulation, die auftretenden Spaltungserscheinungen an die Zellteilungen derartiger Organismen. Diese Ähnlichkeit der Erscheinungen hat Lehmann veranlaßt, die eben beschriebenen Formen

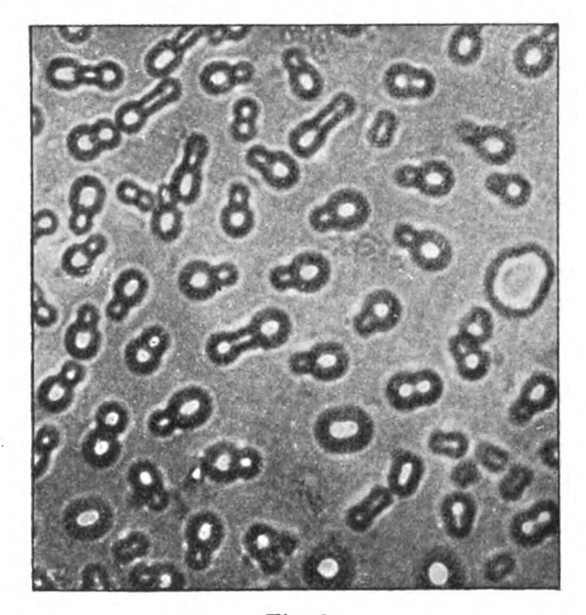


Fig. 6.

der fließenden Kristalle mit dem Namen „scheinbar lebende Kristalle“ zu belegen.

Als Ursache der merkwürdigen Bewegungserscheinungen haben wir wohl die Oberflächenspannung an der Grenze zwischen den ausgeschiedenen fließenden Kristallen und der sie umgebenden isotropen Schmelze anzusehen. Sie scheint sich mit der Temperatur ziemlich erheblich zu ändern; da nun in dem Gesichtsfelde auf dem von unten erwärmten, von oben gekühlten Objektträger ein Temperaturgefälle besteht, so haben wir auf ihm auch eine stetige Veränderung, ein Gefälle der Oberflächenspannung, welches natürlich lebhafte Bewegung und Gestaltsveränderung der ihm unterworfenen Substanz zur Folge hat.

Auf einem Objektträger, der an allen Stellen die gleiche Temperatur hat, wird man voraussichtlich diese Erscheinungen nicht beobachten können.

Auch bei festen Substanzen begegnet man der Bildung solch feiner Trichiten. Ein schönes Beispiel beschreibt Vorländer, der bei der Kristallisation von *p*-Phenetol-azo-m-Kresol aus einem Gemisch von Alkohol mit etwas Benzol eine feste Kristallwolle erhielt. Zum Unterschied von den fließenden Trichiten lassen sich die festen, schon durch einen Druck mit der Präpariernadel auf das Deckglas, zertrümmern.

Das Auftreten kristallinischer Flüssigkeiten macht sich in den meisten Fällen dadurch bemerkbar, daß die bei gewöhnlicher Temperatur festen Substanzen beim Erwärmen eine trübe Schmelze liefern, welche dann bei weiterer Erhöhung der Temperatur eine ganz plötzliche Aufhellung erfährt. Zuerst fiel diese Eigentümlichkeit auf beim Cholesterylbenzoat; sie war es, die zu einem eingehenden Studium der Substanz und zur Entdeckung der doppeltbrechenden Flüssigkeiten die Veranlassung gab und in vielen anderen Fällen hat man an dem Auftreten trüber Schmelzen das Vorhandensein kristallinisch-flüssiger Phasen erkannt. Man hat sich direkt gewöhnt, die Trübung als ein Charakteristikum der doppeltbrechenden Flüssigkeiten anzusehen und alle Gegnerschaft gegen den Begriff der kristallinischen Flüssigkeiten und flüssigen Kristalle geht von diesem Punkte aus. Die Vorstellung, daß die Trübung eine stets vorhandene Begleiterscheinung bei doppeltbrechenden Flüssigkeiten sei, ist z. B. die Grundlage für die Tammannsche Emulsionshypothese.

Daher ist es von besonderer Bedeutung, daß Vorländer organische Substanzen entdeckte, deren Schmelzen zwar im polarisierten Lichte die charakteristischen Merkmale kristallisierter Substanzen aufweisen, die aber von dem unbewaffneten Auge in dünneren Schichten von gewöhnlichen isotropen Schmelzflüssen nicht unterschieden werden können. Solche klare kristallinische Flüssigkeiten sind beobachtet bei den Arylidenamino-α-alphylzimtsäureestern, von denen der Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester und der Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester in erster Linie zu nennen sind. Schmilzt man diese Substanzen auf einem Objektträger und kühlt dann vorsichtig ab, so erhält man eine klare, bis zur Zimmertemperatur unterkühlbare, streng flüssige Masse mit gekrümmter Oberfläche, die in jeder Lage durchsichtig ist und das Aussehen einer Kristallplatte hat. Verwendet man für den Versuch zwei Glasplatten, Objektträger und Deckglas, so kann man diese gegeneinander verschieben, ohne das äußere Aussehen

der zwischen ihnen liegenden Substanz zu verändern. Wir haben hier den Beweis dafür, daß die Teile der Masse leicht gegeneinander verschiebbar sind, daß diese ein zähflüssiges zwar, aber doch ein flüssiges Öl darstellt, daß man es nicht etwa mit einem festen Körper zu tun hat.

Es ist nicht unwesentlich, auf diese Tatsachen hinzuweisen, weil von Nernst in der letzten (6.) Auflage seiner Theoretischen Chemie [1]) die Zusammengehörigkeit der Vorländerschen klaren doppeltbrechenden Flüssigkeiten mit den früher von Lehmann und von Schenck untersuchten noch in Zweifel gezogen wird. Um diese Zweifel zu zerstreuen, sei daran erinnert, daß bei den neuen wie bei den alten Substanzen die gleichen konstitutiven Verhältnisse vorliegen, ein langgestreckter Molekülbau, der nach Vorländers Untersuchungen die notwendige Vorbedingung für das Auftreten kristallinischer Flüssigkeiten ist. Zweitens kann man die neuen Substanzen bei der gleichen Temperatur nach Belieben auch trübe erhalten. Es genügt dazu bereits die Vergrößerung der Schichtendicke. Während Schichten bis zu 0,3 mm Dicke vollständig klar und durchsichtig sind, erscheinen solche von 1 mm getrübt. Die Übergänge von durchsichtig zu trübe lassen sich besonders gut an keilförmigen Schichten beobachten.

Das Verhalten der Präparate im konvergenten polarisierten Lichte, von dem weiter unten noch ausführlicher die Rede sein wird, läßt erkennen, daß bei den klaren Präparaten eine Parallelrichtung der Molekülachsen vorhanden ist, die offenbar durch den Einfluß der angrenzenden Glasfläche besonders stabil geworden ist, daß dagegen in den dicken die Orientierung eine unvollkommenere ist, weil Wärmeströmungen und andere Einflüsse die Wirkung der Richtkräfte ständig stören. Man kann es völlig verstehen, daß in Medien, in denen die molekularen Richtkräfte ihre Wirkungen nur auf kürzere Distanzen zur Geltung bringen können, von Ort zu Ort die Lage der Molekülachsen und damit die Größe des Brechungskoeffizienten wechselt. Ein solches Medium muß einfallende Lichtstrahlen diffus zerstreuen und getrübt erscheinen. Diese Auffassung ist durchaus einwandfrei und gut begründet und wir können den Standpunkt Nernsts, welcher in seinem Lehrbuche betont, „daß wir offenbar noch immer einer in sich logisch klaren und zugleich einleuchtenden Auffassung entbehren", absolut nicht verstehen und noch weniger teilen.

Die eben dargelegte Theorie der Trübung wird noch erhärtet durch eine Reihe von Experimenten, welche Vorländer mit seinen

1) Vgl. S. 637.

neuen klaren Substanzen angestellt hat. Durchfährt man die Flüssigkeit mit einer Nadel oder übt man auf ein zwischen Glasplatten eingeschlossenes Präparat einen Druck aus, so wird die Parallelstellung der Molekülbündel gestört und man erhält eine Trübung. Nach Aufhören der äußeren Einwirkung dauert es eine kurze Zeit, bis die Parallelrichtung wiederhergestellt ist und alsdann ist das Präparat wieder klar. Auch die Zugkräfte der Oberflächenspannung lassen sich benutzen, um Ablenkungen der Moleküle, deren Achsen gewöhnlich senkrecht zur Oberfläche sich einstellen, herbeizuführen. In den Maschen eines plattgehämmerten Nickeldrahtnetzes oder zwischen gabelförmig gebogenen Drähten und Glasfäden erscheinen Flüssigkeitshäutchen trotz ihrer sehr geringen Dicke, welche weit unter der der gewöhnlich verwendeten Präparate liegt, trübe.

Die Untersuchung dieser neuen Substanzen wird sehr durch den Umstand erleichtert, daß man sie im kristallinisch-flüssigen Zustand bis auf die Zimmertemperatur unterkühlen und den Übergang in den kristallinisch-festen Zustand bei den reinen Estern 3 bis 5 Minuten, bei Mischungen derselben sogar mehrere Stunden hintanhalten kann.

Man wird nun vielleicht den Einwand machen, daß die durchsichtigen kristallinischen Flüssigkeiten nur scheinbar klar sind, weil etwa die Zahl der trübenden Bestandteile bei Betrachtung dünner Schichten klein ist oder weil sie sich wegen ihrer geringen Größe, ähnlich wie bei durchsichtigen Lösungen von Kolloiden, der direkten Beobachtung entziehen. Auch diesem Einwand hat Vorländer von vornherein die Spitze abgebrochen durch Mitteilung der Ergebnisse seiner ultramikroskopischen Untersuchung der klaren Substanzen, die mit Hilfe des Ultramikroskops von Dr. Hans Hauswaldt in Magdeburg ausgeführt wurde. Ein Bogenlichtstrahl wurde von der Seite in das zwischen zwei Glasplatten eingeschlossene, 0,1 mm dicke, klare Präparat geworfen und der Weg des Strahls durch das Mikroskop von oben betrachtet. Das Gesichtsfeld erwies sich nun als vollkommen dunkel, es bietet ganz denselben Anblick wie bei einem amorph flüssigen optisch leeren Präparat. Es handelt sich also um eine vollkommene homogene Masse, in der keinerlei Teilchen suspendiert sind. In dickeren Schichten, welche trübe aussehen, bildet der Lichtstrahl ein bereits grünlich leuchtendes Band, in den stark getrübten der älteren Substanzen z. B. beim *p*-Azoxyanisol geht er fächerförmig auseinander, nirgends aber werden Submikronen sichtbar. Die Präparate der klaren kristallinischen Flüssigkeiten verhalten sich in dieser und auch in anderen Beziehungen genau wie Platten, welche man aus festen Kristallen herausgeschnitten hat.

Außer der Klarheit der kristallinischen Flüssigkeit zeigen die Arylidenaminozimtsäureester Polymorphie im kristallinisch-flüssigen Zustand, eine Eigentümlichkeit, die sie übrigens mit einer nicht kleinen Zahl anderer Stoffe teilen, die zumeist von Vorländer und seinen Schülern dargestellt worden sind.

Den ersten Fall der Dimorphie im flüssigen Zustande konstatierte F. M. Jaeger am Cholestearinkaprinat, welches daraufhin von O. Lehmann einer genaueren Untersuchung unterworfen wurde. Dieser Stoff zeigt also drei flüssige Phasen, welche sich durch ihren Zähigkeitsgrad sowie die Intensität der Doppelbrechung voneinander unterscheiden lassen. Die Polymorphie des flüssigen Zustandes ist mit der des festen völlig vergleichbar, vor allen Dingen sind die gegenseitigen Beziehungen der Existenzintervalle ganz dieselben. Bei dem von Vorländer und Wilke dargestellten Anisal-*p*-aminozimtsäureäthylester stehen die kristallinisch-flüssigen Formen sowohl unter sich als zu der festen Form im Verhältnis der Enantiotropie. Der feste Stoff schmilzt bei 108^{0} zu einer zähflüssigen Masse, ähnlich, wie sie der *p*-Azoxybenzoesäureester zeigt; diese wandelt sich bei 117^{0} in eine andere dünnflüssige, doppeltbrechende Flüssigkeit um, und diese geht bei 136^{0} in die isotrope Schmelze über. Kühlt man ab, so erhält man die einzelnen Zustände in der umgekehrten Reihenfolge wieder.

Bei der gewöhnlichen Art der Schmelz- und Umwandlungspunktbestimmung im Kapillarröhrchen ist der gegenseitige Übergang der beiden kristallinisch-flüssigen Modifikationen für das unbewaffnete Auge schwer erkennbar. Dagegen empfiehlt sich für alle Arbeiten mit flüssigen Kristallen die von Kuhara[1]) und Chihasighé vorgeschlagene Modifikation der Schmelzpunktbestimmung, bei der die zu untersuchende Substanz zwischen zwei Mikroskop-Deckgläschen geschmolzen und gleichmäßig verteilt und dann in einem durchsichtigen heizbaren und mit Thermometer versehenen Luftbade beobachtet wird. Der Übergang der festen in die zähflüssige Kristallmasse ist so leicht zu erkennen, ebenso das plötzliche Dünnflüssigwerden beim ersten Umwandlungspunkt der Schmelze (da hier die einzelnen Teile zusammenlaufen) und die Aufhellung beim Übergang in die amorphe Flüssigkeit.

Weitere Fälle von Enantiotropie im flüssigen Zustande finden sich bei dem *p*-Phenylbenzalaminozimtsäureester, dem Äthoxybenzalaminobenzoesäureäthylester, Anisalazozimtsäureester, *p*-Acetoxybenzolazozimtsäureester und dem *p*-Azoxybromzimtsäureäthylester. Bei

1) Chem. News **80**, 271, 1899; Chem. Centralbl. **1**, 241, 1900.

der Mannigfaltigkeit der Lagen, welche die Dampfdruckkurven der verschiedenen flüssigen und festen Modifikationen zueinander haben können, sind auch noch andere Fälle der Polymorphie als die der reinen Enantiotropie denkbar. Bei dem oben erwähnten Cholesterylkaprinat z. B. geht die amorphe Flüssigkeit bei 90,6° in eine kristallinisch-flüssige über, welche bei 82,2° erstarrt. Unterkühlt man die kristallinische Flüssigkeit, so zeigt sie bei 77,4° eine Verwandlung in eine neue flüssige Form. Ein dritter möglicher Fall ist beim *p*-Azozimtsäureäthylester realisiert, wo die beiden kristallinischen Flüssigkeiten zu der amorphen im Verhältnis der Monotropie stehen; ein vierter beim Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester, bei dem die beiden anisotropen Flüssigkeiten nur bei der Unterkühlung der amorphen Schmelze unter dem Erstarrungspunkt beobachtet werden können.

Merkwürdigerweise gibt es Substanzen, bei denen die Zahl der flüssigen Phasen noch größer ist als bei den eben beschriebenen Beispielen. Der Anisalaminozimtsäureäthylester besitzt deren vier, drei kristallinische und eine amorphe mit den vier Übergangspunkten 106°, 109°, 117° und 138°, der Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester sogar fünf (vier kristallinisch-flüssige und eine amorphe) mit fünf Schmelz- und Umwandlungspunkten bei 145°, 178°, 204°, 208° und 216°. Die Modifikationen, deren Existenzgebiet an das der festen Kristalle angrenzt, sind sehr zäh und tragen den Charakter von Harzen. Die Zahl der Beispiele für die theoretisch höchst bedeutsame Polymorphie im kristallinisch-flüssigen Zustande würde sich noch beträchtlich vermehren lassen.

Gelegentlich begegnet man auch Substanzen, welche zwar zu einer kristallinischen Flüssigkeit schmelzen, denen aber die amorphe Flüssigkeit gänzlich zu fehlen scheint. Es sind das Substanzen, deren Siedepunkt unter Atmosphärendruck in dem Existenzgebiet der flüssigen Kristalle liegt. Die Erscheinung ist das vollkommene Analogon zu der Sublimation fester Kristalle, welche verdampfen ohne zu schmelzen; sie findet sich beim Bis-*p*-nitrobenzal-*p*-phenylendiamin, Bisphenylbenzalphenylendiamin, dem Äthylkarbonat und Benzoat des Phenolazozimtsäureäthylesters. Im geschlossenen Raume läßt sich die Schmelze über den Siedepunkt erhitzen und alsdann ist auch die amorphe isotrope Flüssigkeit zu beobachten. Daß andererseits Substanzen, deren Siedepunkt unter Atmosphärendruck im Gebiete der amorphen Flüssigkeit liegt, bei vermindertem Druck im kristallinisch-flüssigen Gebiete sieden, ist früher vom Referenten bei der *p*-Methoxyzimtsäure gezeigt worden. Es ist also auch in dieser Richtung vollständige Übereinstimmung

zwischen dem Verhalten fester und flüssiger kristallisierter Substanzen zu erkennen. Am charakteristischsten aber tritt der vollkommene Parallelismus zutage bei den optischen Erscheinungen, welche sich an den neuen Präparaten Vorländers in einer Schönheit und Vollkommenheit zeigen, wie man sie an festen Kristallpräparaten nicht bessser findet.

III. Die optischen Erscheinungen der kristallinischen Flüssigkeiten.

Die mikroskopischen Studien O. Lehmanns über die flüssigen Kristalle hatten bekanntlich ergeben, daß es Flüssigkeiten gibt, welche optische Eigenschaften besitzen, wie man sie gewöhnlich nur bei kristallisierten Stoffen beobachtet. Vor allen Dingen konnte er das Auftreten zum Teil sehr erheblicher Doppelbrechung konstatieren und ferner bei den fließenden Kristallen von nadelförmiger Konfiguration bestimmte Auslöschungsrichtungen feststellen, während er bei den kugelförmigen Kristalltropfen der dünnflüssigen Kristalle bestimmte Interferenzfiguren nachweisen konnte. Er hatte sich auch bereits die Frage vorgelegt, in welches Kristallsystem die flüssigen Kristalle einzuordnen sein würden und war zu dem Schluß gekommen, daß es sich um einachsige Kristalle handele.

Auch die neuen Substanzen Vorländers haben sich sämtlich als einachsig im kristallinisch-flüssigen Gebiete erwiesen. Eine ausführliche Arbeit über die Kristallographie der flüssigen Kristalle von Vorländer und Hauswaldt mit prachtvollen Tafeln der auftretenden Interferenzphänomene ist soeben in den Nova acta der Kaiserl. Leopoldinisch-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher erschienen; sie gibt uns einen Begriff von der Exaktheit, mit welcher sich Experimente an diesem neuen Material anstellen lassen.

Wir haben bereits im vorigen Kapitel die klaren kristallinischen Flüssigkeiten kennen gelernt und gesehen, wie unter dem Einfluß der Unterlage eine Parallelrichtung aller Moleküle erfolgt. Diese Gleichrichtung der Moleküle ist auch von den älteren Substanzen her bereits bekannt und von Lehmann mit dem Namen „Homöotropie“ belegt worden. Diese Homöotropie stellt sich bei einigen der Vorländerschen Stoffe, z. B. beim Anisal-p-aminoazetophenon, beim Anisal-p-aminozimtsäureäthylester und mehreren anderen ganz spontan ein. Kühlt man die isotrope Schmelze einer solchen Substanz unter dem Polarisationsmikroskop zwischen gekreuzten Nicols ab, so sieht man beim Überschreiten des Umwandlungspunktes ein helles Band mit

schönen Polarisationsfarben über das Präparat gleiten, dann wird das Gesichtsfeld wieder dunkel, höchstens bleibt ein schwacher trüber Schein übrig. Der Beobachter hat den Eindruck, als habe er es mit einer amorphen Schmelze zu tun, er kann sich aber sehr leicht davon überzeugen, daß eine doppeltbrechende Substanz vorliegt; wenn er mit der Präpariernadel einen Druck auf das Präparat ausübt, leuchtet es plötzlich in den prächtigsten Polarisationsfarben auf, die allerdings nach Aufhören der Störung sehr schnell wieder verschwinden. Eine amorphe Flüssigkeit würde ein derartiges Verhalten niemals zeigen. Die Aufhellung des Gesichtsfeldes zeigt sich stets, wenn die Substanz in Strömung gerät, ferner an allen Stellen, wo durch die Oberflächenspannung oder andere Kräfte eine Störung der homöotropen Molekularanordnung erfolgt. Es ist also keine eigentliche Isotropie vorhanden, sondern die unter gekreuzten Nicols dunklen Präparate der flüssigen Kristalle sind zu vergleichen mit Platten von optisch einachsigen Kristallen, welche senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind. Wir haben es also zu tun mit einer scheinbaren Isotropie, welche von Lehmann mit dem Namen „Pseudoisotropie" belegt worden ist. Unter dem Einfluß der Homöotropie stellen sich die Molekularachsen senkrecht zur Ebene des Objektträgers; durch Strömungen und Störungen werden sie aus dieser Lage abgelenkt. In der ersten Lage erscheint das Gesichtsfeld dunkel, bei der Ablenkung hellt es sich auf, die Phänomene entsprechen dann denen einachsiger Kristallpräparate, welche in einem spitzen Winkel zur optischen Achse geschnitten sind.

Die Richtigkeit dieser Auffassung zeigt sich, wenn man an Stelle des parallelen konvergentes polarisiertes Licht zur Untersuchung der Präparate verwendet. Man erhält dann trotz unter Umständen großer Dünnflüssigkeit der betrachteten Schmelze die schön ausgebildeten Interferenzsysteme optisch einachsiger Kristalle. Sie lassen sich bei allen pseudoisotropen Flüssigkeiten beobachten; am besten auszumessen und zu photographieren sind sie bei den klaren flüssigen Kristallen des Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylesters und seiner Homologen, weil diese sich bis auf Zimmertemperatur unterkühlen lassen und die Verwendung von Heizvorrichtungen — während der Beobachtung muß ja, um Störungen völlig zu vermeiden, die Temperatur im ganzen Präparat sehr konstant gehalten werden und das kompliziert die Einrichtungen wesentlich — entbehrlich machen. Keineswegs aber sind die Erscheinungen, was besonders betont werden soll, auf diese zähflüssigen Präparate von der Konsistenz eines dicken Zuckersaftes beschränkt, sie finden sich genau so bei dünnflüssigen pseudoisotropen Schmelzen,

nur ist man dort leichter Störungen durch Erschütterungen und Temperaturschwankungen ausgesetzt.

Wie man aus den nebenstehenden Figuren, deren Wiedergabe

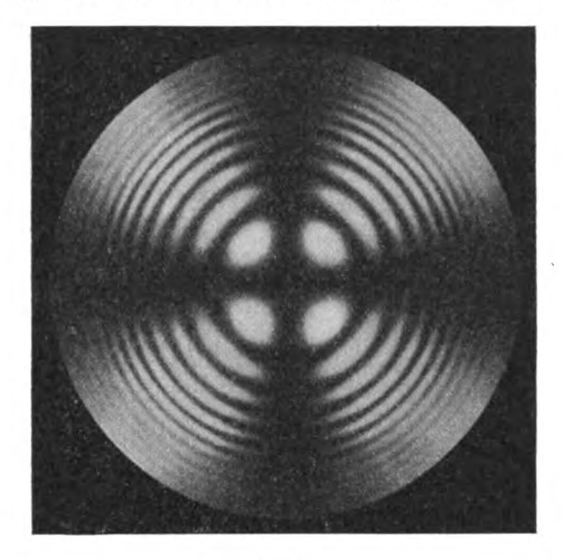


Fig. 7.

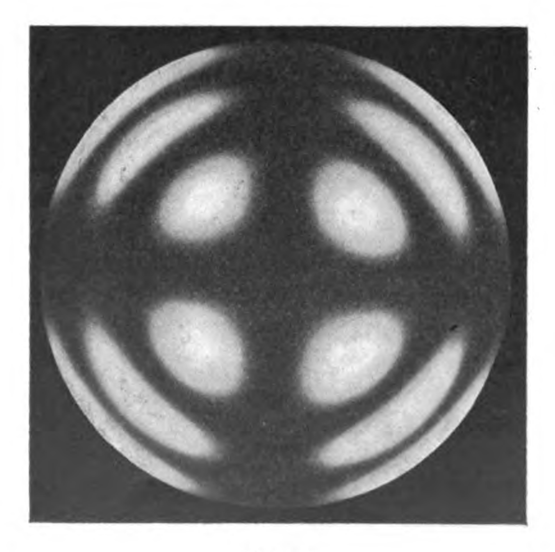


Fig. 8.

Herr Vorländer freundlichst gestattet hat, ersehen kann, erhält man bei gekreuzten Nicols das bekannte Achsenkreuz mit den konzentrischen Ringen, deren Abstand mit abnehmender Dicke wächst (vgl. Fig. 7, 8, 9).

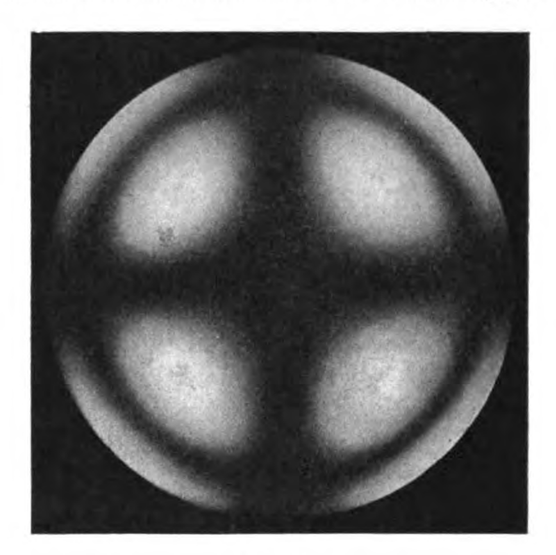


Fig. 9.

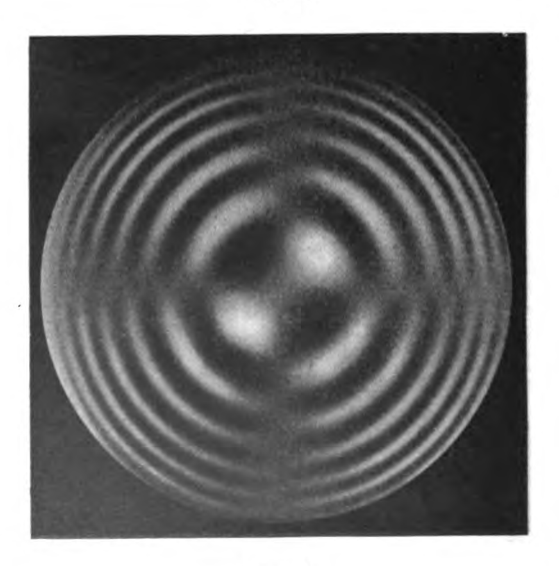


Fig. 10.

Die Einschaltung eines Viertelundulationsglimmerblättchens gestattete den Charakter der Doppelbrechung festzustellen, er erwies sich bei den untersuchten Präparaten als positiv (vgl. Fig. 10).

Trotz dieser vollkommenen Übereinstimmung der Interferenzbilder optisch einachsiger fester und flüssiger Kristalle war es doch von großem Werte, festzustellen, ob die Ringe der flüssigen Kristalle den

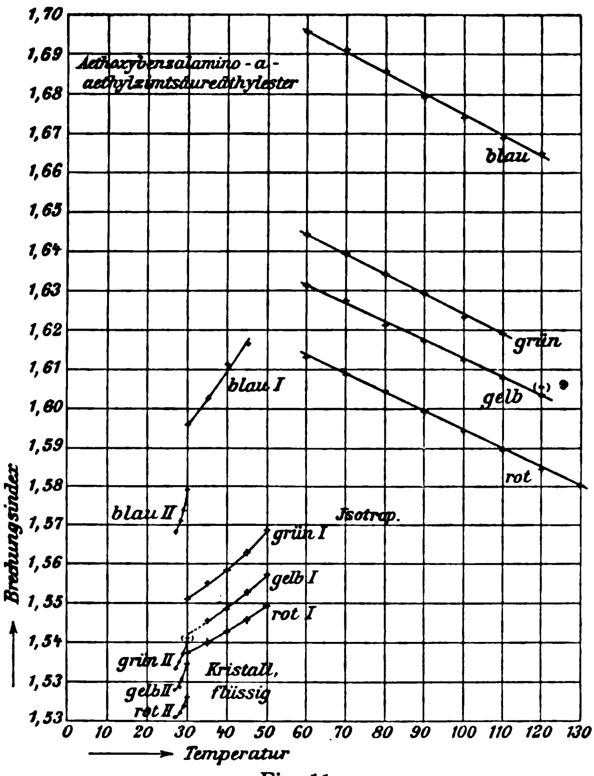


Fig. 11.

Gesetzen folgen, welche für einachsige feste Kristalle gelten. Dieser dankenswerten Aufgabe haben sich Dorn und Lohmann unterzogen. Sie haben für den Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester und den Äthoxybenzalamino-α-Äthylzimtsäureäthylester die Brechungskoeffizienten für den ordentlichen n_a und den außerordentlichen Strahl n_c ermittelt und die Abhängigkeit des Ausdrucks

$$\left(\frac{1}{n_a}\right)^2 - \left(\frac{1}{n_c}\right)^2 = a^2 - c^2$$

von der Schichtendicke untersucht. Es ergab sich Konstanz des Ausdrucks für alle Dicken und quantitative Übereinstimmung mit den bei festen einachsigen Kristallen geltenden Gesetzen.

Abgesehen von diesem wichtigen Ergebnis hat es Interesse, etwas über die Größe der Doppelbrechung selbst bei den Präparaten zu erfahren. Schon früher sind von Lehmann Untersuchungen ausgeführt worden, welche die Doppelbrechung bei kristallinischen Flüssigkeiten zu schätzen gestatten und ebenso hat E. Sommerfeldt Vergleiche

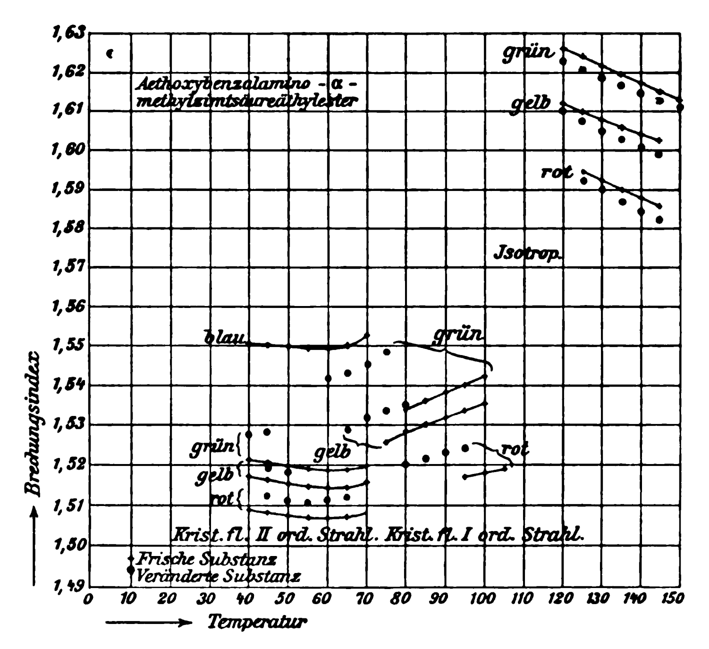


Fig. 12.

zwischen der Größe der Doppelbrechung des ölsauren Ammoniaks und der der Feldspate angestellt. Diese Versuche sind im wesentlichen orientierende, während die von Dorn und Lohmann wegen der sehr günstigen Eigenschaften der Untersuchungsobjekte mit sehr viel größerer Genauigkeit haben durchgeführt werden können.

Die Brechungskoeffizienten für die amorphe Schmelze, sowie für den ordentlichen Strahl der beiden kristallinisch-flüssigen Modifikationen wurden direkt bestimmt, während der für den außerordentlichen Strahl aus Messungen an den Ringen im konvergenten polarisierten Lichte

berechnet wurde. Die Untersuchungen wurden bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen des Lichtes ausgeführt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Tabellen und nebenstehenden Figuren niedergelegt (vgl. Fig. 11 u. 12).

Charakteristisch sind für beide Substanzen die starken Unterschiede in den Brechungsverhältnissen der drei flüssigen Phasen, die starken Änderungen beim Übergang aus der einen in die andere, sowie die erhebliche Abhängigkeit von der Temperatur. Auffallend sind die hohen Brechungskoeffizienten beim außerordentlichen Strahl und die eminente Dispersion, welche darauf hindeutet, daß in nächster Nähe des violetten Endes des Spektrums ein Absorptionsband für den außerordentlichen Strahl liegt. Die Doppelbrechung der klaren, flüssigen Kristalle ist nach den Messungen ungefähr doppelt so groß als bei Kalkspatplatten.

Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester.

Art des Strahles	Temp.	*Li* rot $\lambda = 6708$	*Na* gelb $\lambda = 5893$	*Hg* grün $\lambda = 5461$	*Hg* blau $\lambda = 4357$	Phase
Ordentlich n_a	27°	1,5211	1,5286	1,5337	1,5687	Kristallinisch-flüssige Phase II
	28°	1,5220	1,5288	1,5353	1,5704	
	29°	1,5234	1,5305	1,5369	1,5731	
	30°	1,5249	1,5332	1,5400	1,5794	
Außerordentlich n_e	28°	1,8851	1,9075	1,9357	2,2074	
Doppelbrechung $n_e - n_a$	28°	**$0{,}363_1$**	**$0{,}378_0$**	**$0{,}400_7$**	**$0{,}636_9$**	
	30°	1,5371	1,5408	1,5504	1,5956	Kristallinisch-flüssige Phase I
	35°	1,5394	1,5454	1,5544	1,6025	
	40°	1,5423	1,5487	1,5584	1,6111	
	45°	1,5453	1,5523	1,5625	1,6166	
	50°	1,5496	1,5566	1,5681		
	53°		1,5620			
	56°		1,5679			
	60°	1,6134	1,6308	1,6440	1,6955	Isotrope Schmelze
	70°	1,6088	1,6264	1,6392	1,6910	
	80°	1,6041	1,6208	1,6342	1,6852	
	90°	1,5992	1,6166	1,6291	1,6796	
	100°	1,5943	1,6118	1,6239	1,6742	
	110°	1,5895	1,6071	1,6191	1,6695	
	120°	1,5847	1,6043		1,6647	
	130°	1,5800				

Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester.

Strahl	Temp.	*Li* rot $\lambda = 6708$	*Na* gelb $\lambda = 5893$	*Hg* grün $\lambda = 5461$	*Hg* blau $\lambda = 4357$	Phase
Ordentlich	40°	1,5082	1,5159	1,5208	1,5501	
	45°	1,5076	1,5152	1,5202	1,5501	
	50°	1,5067	1,5145	1,5196	1,5499	
	55°	1,5061	1,5139	1,5191	1,5496	
	60°	1,5057	1,5136	1,5189	1,5493	
	65°	1,5054	—	1,5191	1,5498	
	70°	1,5062	—	1,5198	1,5522	**Kristallinisch-flüssig II**
	75°	—	—	1,5221	—	
	28°	1,513	1,520	1,529	1,551	
Außer-ordentlich	28°	1,8727	1,9145	1,9351	2,1698	
Doppel-brechung	28°	**0,359$_7$**	**0,394$_5$**	**0,406$_1$**	**0,618$_8$**	
Ordentlich	75°	—	1,5254	—	—	
	80°	1,5150	1,5283	1,5341	—	
	85°	1,5174	1,5303	1,5363	—	
	90°	1,5192	1,5321	1,5382	—	Kristallinisch-flüssig I
	95°	1,5210	1,5340	1,5403	—	
	100°	1,5227	1,5359	1,5424	—	
	105°	1,5243	—	—	—	
	120°	—	1,6119	1,6266	—	
	125°	1,5945	1,6097	1,6242	—	
	130°	1,5924	1,6075	1,6218	—	
	135°	1,5900	1,6054	1,6194	—	Isotrope Schmelze
	140°	1,5880	1,6037	1,6170	—	
	145°	1,5860	1,6021	1,6148	—	
	150°	—	—	1,6127	—	

Die Interferenzsysteme der beiden kristallinisch-flüssigen Modifikationen eines und desselben Stoffes sind, abgesehen von den infolge der verschieden großen Doppelbrechung verschiedenen Ringabständen, einander ähnlich, trotz der erheblichen Zähigkeitsunterschiede der beiden Phasen. Nur sind bei der beweglicheren Flüssigkeit die Ringe matter und vergänglicher als bei der zäheren, infolgedessen ist ihre Ausmessung schwer. Beim Übergang aus der einen in die andere Form nun kommt es zu eigentümlichen Verzerrungen der Figuren und ähnliche Störungen des Bildes treten auch auf in der Nähe des Erstarrungspunktes, wenn feste Kristalle sich auszuscheiden beginnen.

Herrn Dorn fiel die Ähnlichkeit auf, welche die verzerrten

Figuren mit den Interferenzfiguren besitzen, welche man an Brezinaschen Kalkspatdoppelplatten, einem Paar von Kalkspatplatten, welche sehr wenig schief zur optischen Achse geschnitten und dann aneinander gefügt sind (vgl. Fig. 13) beobachten kann. Nach Vorländers sehr plausibler Vorstellung kommen die Verzerrungen dadurch zustande, daß unter

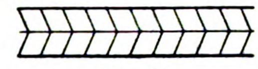


Fig. 13.

dem Einflusse von Strömungserscheinungen, welche die Umwandlungen begleiten, die ursprünglich parallelen Kristallstäbchen geknickt werden, so daß die optische Achse in den oberen Schichten einen Winkel mit der in den unteren bildet. Vorländer hat in Gemeinschaft mit Lohmann die Analogie der Verzerrungsfiguren mit den Brezinafiguren an einer Reihe von Kalkspatplatten, welche von der Firma Dr. Steeg & Reuter

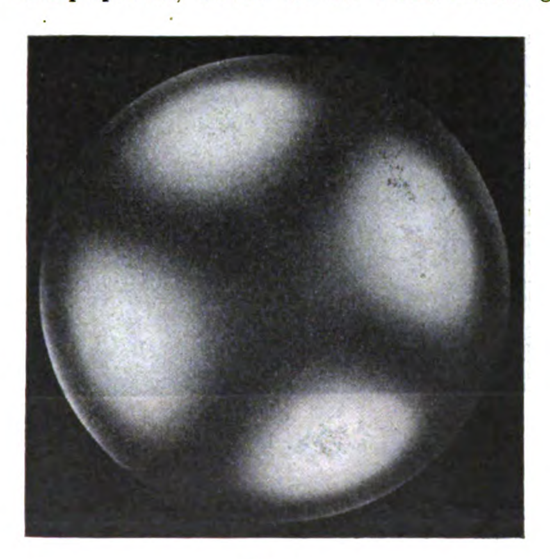


Fig. 14.

unter bekannten Winkeln geschnitten waren, verfolgt und die Größe der bei den Verzerrungsfiguren vorkommenden Knickwinkel durch Vergleichung bestimmt. Ganz analoge Erscheinungen erhält man beim Pressen von dickeren Präparaten, auch hier zeigen sich Knickungen.

Breitet man dagegen die durchsichtigen Flüssigkeiten in sehr

dünner Schicht zwischen Glasplatten aus und preßt, so werden die Kreise elliptisch, das Kreuz verzerrt sich und öffnet sich bei Drehung des Präparats zu Hyperbelästen. Die Erscheinungen sind besonders schön zu beobachten an der zähflüssigen Form des Phenylbenzalaminozimtsäureamylesters und ähneln den Interferenzbildern von zweiachsigen Kristallen mit sehr kleinem Achsenwinkel (vgl. Fig. 14). Durch Druck auf dünne Schichten gehen also die flüssigen einachsigen in zweiachsige Kristalle über, genau so wie feste einachsige Kristalle sich unter dem Einfluß von Spannungen in zweiachsige verwandeln lassen.

Durch Einführung optisch-aktiver Gruppen in das Molekül kann man sich sehr stark zirkularpolarisierende flüssige Kristalle verschaffen,

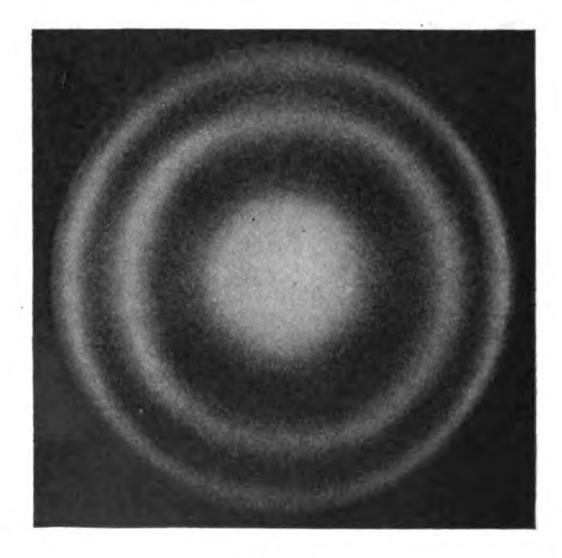


Fig. 15.

welche in bezug auf die Größe des Drehungswinkels alles bisher Bekannte weit hinter sich lassen. Hierher gehören die von Vorländer dargestellten optisch-aktiven Amylester der Anisalaminozimtsäure, der Anisalamino-α-methylzimtsäure, der Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäure und anderer ähnlich konstituierter Säuren. Die Drehung ist bei einer isomorphen Mischung der beiden Anisalamylester zwei- bis dreihundertmal so groß als beim Quarz, Messungen im Natriumlicht bei Zimmertemperatur ergaben für eine Schichtdicke von 1 mm rund $+ 5300^0$ gegen 21^0 beim Quarz, es sind das ungefähr 14,7 Schraubenwindungen

auf 1 mm Höhe. Über doppelt so groß ist das spez. Drehungsvermögen beim Cyanbenzalamino-act-Amylester, wo Vorländer und Huth einen Wert von $+ 12000^0$ bis 13000^0 für die Plattendicke von 1 mm, also 33 bis 36 volle Schraubenwindungen beobachteten.

Die Interferenzbilder dieser Präparate im konvergent polarisierten Licht sind ganz gleich den am Quarz und zwar an dicken Platten zu beobachtenden. Das Kreuz verschwindet aus dem Ringsystem (vgl. Fig. 15). An seiner Stelle erscheint ein Ring, ein farbiger Fleck oder nur ein farbiges Gesichtsfeld. Durch Einschaltung eines Viertelundulationsglimmer-

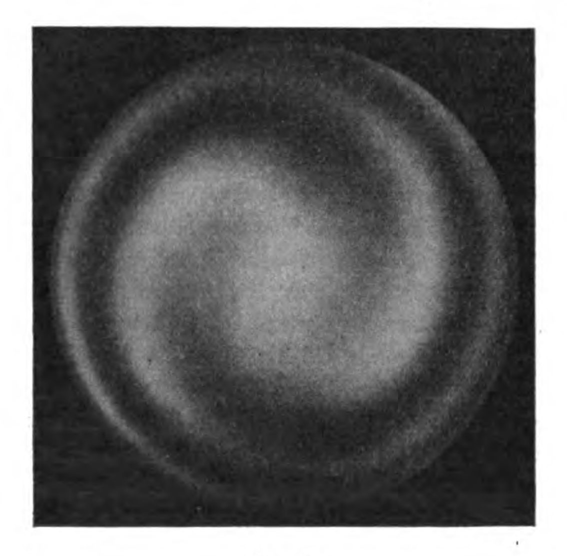


Fig. 16.

plättchens erhält man an Stelle des Ringes die rechte Airysche Doppelspirale (vgl. Fig. 16).

Absorbierende, schwächer zirkularpolarisierende flüssige Kristalle von Cholesterylchlorid mit einem spez. Drehungsvermögen von -125^0 ergeben im konvergenten Lichte ein farbiges, meist dunkelblaues Kreuz.

In der amorphen Schmelze oder in Lösung zeigen alle diese Stoffe, welche in der kristallinisch-flüssigen Phase ein so eminentes Drehungsvermögen besitzen, höchstens eine schwache Rechtsdrehung. Die starke Drehung der anisotropen Schmelzen hängt also mit der Kristallstruktur zusammen.

Noch eine weitere auffallende Erscheinung scheint mit der Zirkular-

polarisation im engsten Zusammenhange zu stehen. Beim Abkühlen geschmolzener Cholestearinpräparate, welche stets optisch-aktiv sind, treten beim Übergang aus dem amorphen in den kristallinisch-flüssigen Zustand und weiter in der Nähe des Erstarrungspunktes ganz merkwürdige prächtige Farbenerscheinungen auf, welche man mit unbewaffnetem Auge wahrnehmen kann und die man direkt als Reaktion auf die Anwesenheit von Cholestearinderivaten benutzt hat. Schmilzt man auf einem Objektträger unter einem Deckglas etwas von Cholestearinverbindungen ein, so sieht man im reflektierten gewöhnlichen Lichte in dem Präparat lebhaft smaragdgrüne oder kupferfarbene oder tiefviolette Färbungen auftreten, welche an Schillerfarben erinnern. Ganz dieselben Phänomene erhält man nun bei den kristallinisch-flüssigen, optisch-aktiven Estern der oben genannten Säuren, während die vollständig analogen, aber inaktiven Äthylester davon absolut gar nichts zeigen. Vorländer beschreibt das Phänomen in folgender Weise: „Bei der geringsten Bewegung oder beim Druck geht in gewöhnlichem weißen reflektierten Lichte ein Feuerschein durch diese neuen Flüssigkeiten; sie blitzen auf und schillern beim Verreiben zu dünnen Schichten in allen Farben, vornehmlich blauviolett und rot."

Auch Lehmann, der früher schon diesen Farbenerscheinungen seine Aufmerksamkeit zugewandt hatte, hat ihnen im Anschluß an die Entdeckung der Dimorphie flüssiger Kristalle beim Cholestearinkaprinat durch Jäger eine Abhandlung gewidmet. Seiner Meinung nach ist die Erscheinung bedingt durch gleichzeitige Anwesenheit der beiden kristallinisch-flüssigen Modifikationen, durch Einlagerung von stärker doppeltbrechender Substanz gleicher Orientierung in eine optisch-einachsige zur Achse senkrechte Platte. Es würde ein solches System eine gewisse Ähnlichkeit besitzen mit den Monochromen Christiansens, deren Farbenerscheinungen Siedentopf zu den bei den Cholestearinverbindungen beobachtbaren in Parallele gestellt hat. Die Theorie solcher kristallinischer Monochrome ist bis jetzt noch nicht durchgearbeitet worden. Die Auffassung Lehmanns und Siedentopfs erscheint nicht unplausibel, unter allen Umständen muß aber bei der künftigen theoretischen Behandlung auf die Zirkularpolarisation Rücksicht genommen werden, die doch ein wesentliches Moment bei dem Phänomen zu sein scheint. Bei einer ganzen Reihe von Substanzen wenigstens, welche ebenso wie die aktiven Substanzen mehrere kristallinisch-flüssige Modifikationen besitzen und sich bei ähnlicher chemischer Konstitution von ihnen nur durch den Mangel an optischer Aktivität unterscheiden, hat man bisher vergeblich nach den Farbenerscheinungen

gesucht. Kristallinische Monochrome sollten doch auch bei ihnen möglich sein.

Auf einige Schlüsse, welche Lehmann aus den mikroskopischen Bildern dieser dimorphen kristallinischen Flüssigkeiten auf die Ursachen der Verschiedenheit polymorpher Modifikationen zieht, die uns aber zu weitgehend und durchaus nicht zwingend erscheinen, müssen wir weiter unten bei der Besprechung des Verhaltens von Mischungen noch etwas näher eingehen.

Zu den Kräften, welche die Orientierung der flüssigen Kristalle beeinflussen können, gehört, wie Lehmann früher bei seinen mikroskopischen Beobachtungen fand, der Magnetismus. Es gelang ihm der wichtige Nachweis, daß in einer Schmelze suspendierte Kristalltropfen sich in einem Magnetfelde in ganz bestimmter Richtung einstellen. Neuerdings ist es nun Bose gelungen, auch makroskopisch die Beeinflussung von dickeren Schichten anisotroper Flüssigkeiten durch magnetische Richtkräfte nachzuweisen. Seine Versuchsanordnung wollen wir kurz beschreiben. Zwischen die Pole eines starken Elektromagneten wurde ein planparalleler Trog mit geschmolzenem Anisaldazin, welches durch ein darunter stehendes kleines elektrisches Öfchen auf einer geeigneten Temperatur gehalten wurde, gebracht. Die Pole sind durchbohrt und gestatten die Durchsicht nach dem Faden einer Glühlampe, der bei leerem oder mit amorpher Schmelze gefülltem Troge scharf gesehen werden konnte, bei dem Anisotrop- und damit Trübewerden der Schmelze aber unsichtbar wurde. Die Erregung des Magneten bedingte die Gleichrichtung der Moleküle, erzwang bis auf die dicht an die Glaswandungen anliegenden Schichten der Substanz Homöotropie und bewirkte so Aufhellung des ursprünglich trüben Präparats, so daß nach einiger Zeit der Glühfaden wieder klar sichtbar wurde. Nach Ausschaltung der Magneterregung wurde die molekulare Ordnung sofort wieder gestört und das Bild des Fadens verschwand wieder. Die Stärke des Magnetfeldes betrug einige Tausend Einheiten, die Dicke der Anisaldazinschicht 0,5 mm. Man kann sich wohl kaum ein besseres Experiment denken, um die Richtigkeit unserer Anschauungen über die Natur der Trübung in der anisotropen Schmelze zu beweisen. Keine Emulsionstheorie, und wie sie auch beschaffen sein möge, ist imstande, eine derartige Erscheinung zu erklären.

Zu guter Letzt wollen wir noch eine hierhergehörige Tatsache erwähnen, welche Bose aus Beobachtungen des Referenten [1]) über die Abhängigkeit der Trübungsintensität bei kristallinischen Flüssigkeiten

1) R. Schenck, Ann. d. Phys. (4) 9, 1053, 1902.

abgeleitet hat. Durch Zusammenfassen der verschiedenen Beobachtungsreihen und Bildung der Mittelwerte findet er, daß die Trübung in dem Existenzintervall der flüssigen Kristalle mit steigender Temperatur etwas zu-, mit sinkender Temperatur abnimmt. Man kann daraus im Einklang mit den weiter oben entwickelten Anschauungen über das Zustandekommen der Trübung und in enger Berührung mit den Boseschen Anschauungen den Schluß herleiten, daß die Tendenz zur Gleichrichtung sämtlicher Moleküle des Präparats auch bei diesen trüben Flüssigkeiten besteht, daß sie aber durch die mit steigender Temperatur immer stärker werdende Wärmebewegung in zunehmendem Maße gestört wird, so daß die Gleichrichtung der Moleküle immer nur auf kleine Gebiete beschränkt bleibt, während bei tieferen Temperaturen die Möglichkeit zur Ausbildung größerer einheitlicher Gebiete oder wie Bose sagt, „Schwärme" vorhanden ist. Daraus würde das praktische Resultat abzuleiten sein, daß die Hoffnung, klaren, flüssigen Kristallen zu begegnen, vor allen Dingen bei tieferen Temperaturen besteht, während bei höheren die trüben Formen vorherrschen werden. Diese Folgerung stimmt, wie wir bei der Durchmusterung des Materials erkennen, mit den Tatsachen auf das beste überein.

Durch E. Sommerfeldt wurde nochmals die Aufmerksamkeit auf eine bereits von Lehmann beobachtete Tatsache gelenkt, daß beim Erhitzen fester Kristalle von Substanzen, welche zur Bildung kristallinischer Flüssigkeiten befähigt sind, die doppeltbrechende Flüssigkeit zunächst die Auslöschungsverhältnisse der festen Kristalle beibehält und daß diese Homöotropie erst bei längerem Erwärmen verschwindet. Er unterscheidet nach diesen Erscheinungen die nach den festen Kristallen orientierte als labile kristallinisch-flüssige Phase von der anderen, in der er die Kristallindividuen als submikroskopisch annimmt, stabilen. Den Unterschied der beiden Modifikationen führt er auf die folgenden Ursachen zurück: „Im stabilen Existenzgebiet sind bereits längs jeder überhaupt mikroskopisch sichtbaren Strecke die Moleküle ungeordnet, im labilen Existenzgebiet hingegen sind ebenso wie im festen die Moleküle in weit größeren und mikroskopisch, unter geeigneten Umständen auch schon makroskopisch, leicht erkennbaren Strecken einander parallel gestellt." Auch er hält die Homöotropie für unvereinbar mit jeder Emulsionstheorie.

IV. Die Diskontinuitäten bei den Übergangspunkten.

Bei der Besprechung der Untersuchungen von Dorn und Lohmann über die Brechungskoeffizienten der kristallinischen Flüssigkeiten

sind wir bereits der Tatsache begegnet, daß sowohl beim Übergang der kristallinisch-flüssigen Modifikation II in die Form I, als bei der Umwandlung der letzteren in die amorphe Schmelze sehr starke Sprünge und plötzliche Änderungen in den optischen Konstanten mit der Umwandlung Hand in Hand gehen.

Auf Veranlassung von Herrn Dorn sind auch die Dielektrizitätskonstanten einer ganzen Reihe von Stoffen auf Diskontinuitäten bei den Umwandlungspunkten untersucht worden, nachdem in früheren Zeiten Abegg und Seitz einerseits, die Mitarbeiter des Berichterstatters, Eichwald und Bühner, andererseits mit allerdings weniger empfindlichen Methoden meßbare Unterschiede zwischen den *D-E*-Werten der beiden flüssigen Phasen nicht hatten auffinden können. Nach Beseitigung aller Störungen haben die Untersuchungen, welche im physikalischen Institut der

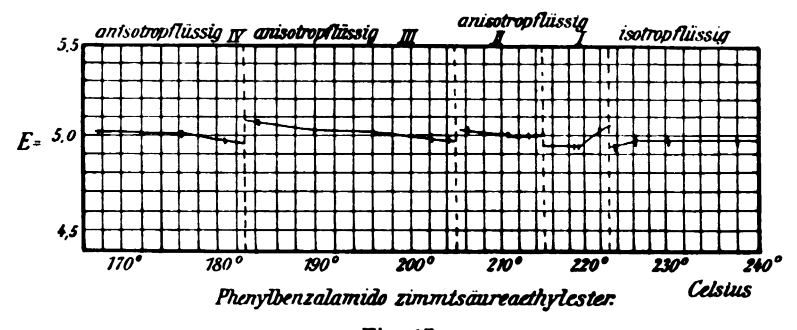


Fig. 17.

Universität Halle nach der Methode von Drude ausgeführt wurden, ergeben, daß die Temperaturkurve der Dielektrizitätskonstanten sowohl beim Übergange aus der isotropflüssigen zur anisotropflüssigen Schmelze, als auch bei den Übergängen zwischen zwei anisotropflüssigen Phasen zwar kleine, aber deutlich wahrnehmbare Diskontinuitäten aufweist. Messungen wurden durchgeführt von Specht am *p*-Azoxyanisol, Anisalaminozimtsäureäthylester, Anisaldazin, Anisalphenetidin und Anisalanisidin, von Sultze am Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester, Anisalaminoazobenzol, Azophenoldibenzoat und dem Material, welches zur Bestimmung des Brechungskoeffizienten gedient hatte, dem Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester. Zur Illustration des Gesagten geben wir eine Tabelle und die graphische Darstellung der Beobachtungsdaten vom Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester wieder, einer Substanz, welche durch ihren Reichtum an flüssigen Phasen (eine isotrope und vier anisotrope) ausgezeichnet ist (vgl. Fig. 17).

Dielektrizitätskonstanten.

Substanz	Temp.	D.-E.	Phase	Beobachter
p-Azoxyanisol	152,3°	5,261	Isotrope Schmelze	Specht
	143,0	5,349		
	139,1	5,232		
	132,6	5,479	Anisotrope Schmelze	
	130,5	5,430		
	125,7	5,479		
	117,4	5,431	Fest	
	104,9	3,192		
	23,0	3,124		
Anisalaminozimtsäureäthylester	145,3	4,996	Isotrope Schmelze	Specht
	139,6	5,034		
	137,6	4,972		
	133,4	5,123	Anisotrope Schmelze I	
	129,7	5,112		
	126,3	5,108		
	123,7	5,185		
	119,1	5,206		
	116,8	5,399	Anisotrope Schmelze II	
	113,9	5,280		
	107,5	5,205	Fest	
	95,4	5,183		
	86,3	4,293		
Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester	238,0	4,974	Isotrope Schmelze	Sultze
	230,6	4,984		
	226,1	4,989		
	223,4	4,979		
	222,1	5,146	Anisotrope Schmelze I	
	219,3	5,039		
	219,1	5,040		
	213,8	5,102	Anisotrope Schmelze II	
	210,8	5,102		
	206,1	5,105		
	204,2	4,985	Anisotrope Schmelze III	
	202,3	4,988		
	196,0	5,019		
	190,1	5,033		
	184,6	5,059		
	181,1	4,993	Anisotrope Schmelze IV	
	176,5	5,011		
	167,5	5,015		

Im Anschluß an diese Messungen der Dielektrizitätskonstanten ist auch die Absorption der Substanzen für elektrische Wellen untersucht worden, die in den kristallinisch-flüssigen Phasen — zum Teil erheblich — geringer ist als in der amorphen Schmelze. Dieser Befund steht im Einklang mit den früher von Bühner an vier verschiedenen Stoffen beobachteten Daten. Wie groß die Unterschiede sein können, zeigt die folgende Tabelle für das *p*-Azoxyanisol und den Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester nach den Beobachtungen von Sultze.

Absorption elektrischer Wellen.

Substanz	Temperatur	Absorptionsindex	Phase
p-Azoxyanisol	149,5	0,043	Isotrope Schmelze
	139,5	48	
	137,4	40	
	134,2	35	Anisotrope Schmelze
	128,1	28	
	123,1	24	
	119,7	37	
	118,1	46	Fest
	115,1	48	
Phenylbenzalaminozimtsäureäthylester	241,7	0,052	Isotrope Schmelze
	230,3	47	
	223,4	49	
	222,0	15	Anisotrope Schmelze I
	220,8	19	
	219,1	22	
	216,0	18	
	213,6	17	Anisotrope Schmelze II
	210,7	20	
	207,3	22	
	206,1	22	
	204,6	53	Anisotrope Schmelze III
	196,0	42	
	187,1	42	
	184,5	41	
	182,5	40	Anisotrope Schmelze IV
	177,9	39	
	170,5	38	
	152,5	38	
	147,5	40	Fest

Daß andere physikalische Konstanten, wie Dichte und Zähigkeit, bei der Überschreitung der Umwandlungspunkte kräftige Änderungen erfahren, ist von dem Referenten und seinen Schülern früher an einem großen Beobachtungsmaterial nachgewiesen und von neueren Beobachtern immer wieder bestätigt worden. Aber eine Frage ist in der letzten Zeit lebhaft diskutiert worden, ob die Änderungen beim Umwandlungspunkte wirklich unstetig erfolgen oder ob nur eine scheinbare Unstetigkeit vorliegt, ob die physikalischen Konstanten in nächster Nähe des

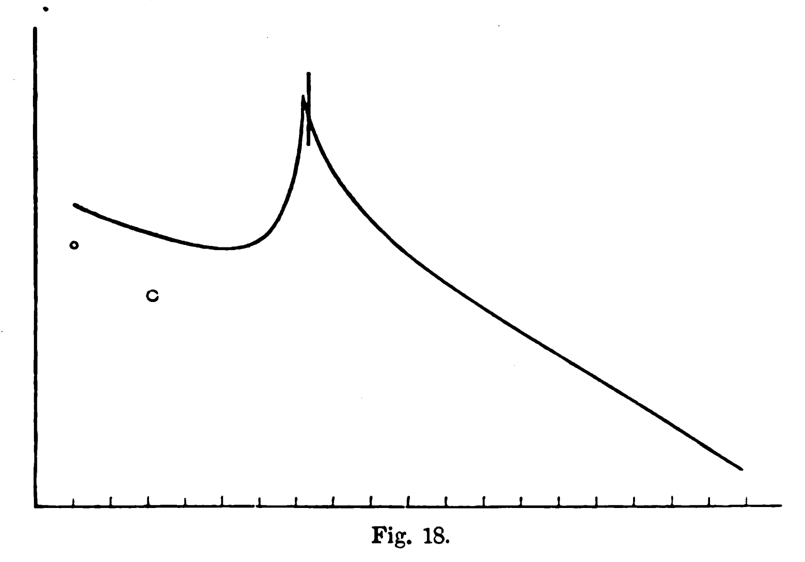


Fig. 18.

Umwandlungspunktes zwar einen hohen Temperaturkoeffizienten besitzen, sich aber doch kontinuierlich ändern.

Schenck hatte bis zum vorigen Jahre die Anschauung vertreten, daß bei allen physikalischen Konstanten und insbesondere bei der Zähigkeit eine unstetige Änderung erfolgt; war doch bei einer ganzen Zahl von Stoffen die überraschende Tatsache gefunden worden, daß die kristallinischen Flüssigkeiten trotz der tieferen Temperaturen ihres Existenzgebietes eine sehr viel geringere Reibung aufwiesen als die zugehörigen amorphen Schmelzen und betrug doch die Zunahme bei der Umwandlung innerhalb eines Bereiches von etwa 5 Graden unter Umständen 50 bis 70 Proz., während sie nach der Umwandlung bei der gleichen Temperaturänderung höchstens 3 bis 4 Proz. ausmachte.

In dem Auftreten der schroffen Sprünge hatte er wichtiges Beweismaterial gegen die Emulsionstheorie erblickt. Theoretische Überlegungen

Boses zeigten indessen, daß in der Nähe des Klärungspunktes von Emulsionen ebenfalls solch schroffe, aber kontinuierliche Änderungen der physikalischen Konstanten erfolgen können und experimentelle Untersuchungen Rothmunds über die Viskosität von binären Emulsionen bestätigten das von Bose vermutete Auftreten von Anomalien bei dem kritischen Klärungspunkte; bei dem System Isobuttersäure-Wasser konnten tatsächlich Temperatur-Zähigkeitskurven aufgenommen werden, welche mit denen des p-Azoxyanisols eine gewisse Ähnlichkeit besitzen. Die Form einer solchen Emulsionskurve zeigt die nebenstehende Figur 18.

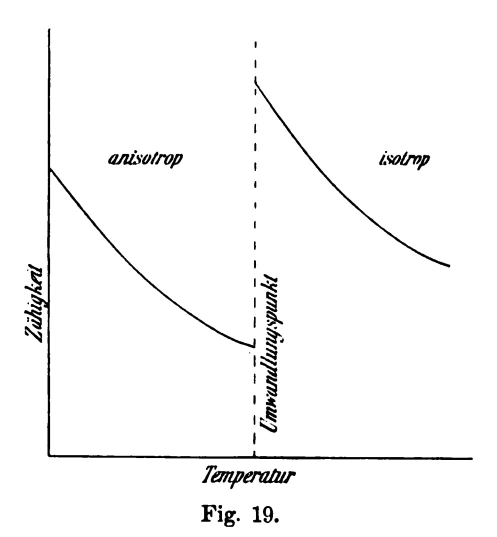


Fig. 19.

Man erkennt eine Abrundung der Kurve unterhalb des kritischen Klärungspunktes und dann ein fast senkrechtes Aufsteigen bis zu einer scharfen Spitze, welche der Klärungstemperatur entspricht. Es war nun von hohem Interesse, festzustellen, ob bei der Klärung der kristallinischen Flüssigkeiten eine ähnliche Kurve oder eine wirkliche Diskontinuität, deren graphische Darstellung der nebenstehenden Figur (vgl. Fig. 19) entsprochen haben würde, vorhanden ist. Darüber konnten natürlich nur genaue Messungen in der allernächsten Umgebung des Umwandlungspunktes der trüben in die klare Schmelze entscheiden.

Untersuchungen nach dieser Richtung wurden zuerst von Bose am Anisaldazin und weiter mit verbesserten Hilfsmitteln von Schenck [1]) und Hempelmann am p-Azoxyanisol, auf dessen Reinigung ganz be-

1) Bisher nicht publiziert.

sondere Sorgfalt verwendet war, durchgeführt. Beide Untersuchungsreihen, sowie einige im physikalischen Institut der Universität Halle von Dickenschied an Vorländerschem Material gemachte Bestimmungen haben das übereinstimmende Resultat gegeben, daß die Zähig-

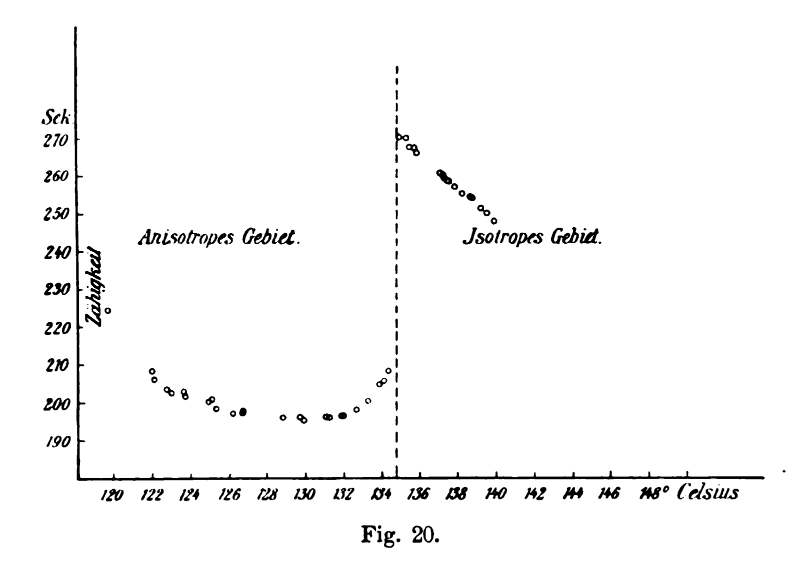


Fig. 20.

keitskurve ein Minimum besitzt und von dieser tiefsten Stelle wieder ansteigt, daß also tatsächlich eine äußere Ähnlichkeit mit den Rothmundschen Emulsionskurven besteht. Die Figur 20 und die folgende Tabelle lassen dieses Verhalten erkennen.

Ausflußzeiten des *p*-Azoxyanisols.

Substanz	Temperatur	Ausflußzeit Sek.	Phase	Beobachter
p-Axoxyanisol	119,7°	224,6	Anisotrope Schmelze	Schenck und Hempelmann
	124,9	200,2		
	129,7	**196,2** (Minimum)		
	132,0	197,6		
	134,1	206	Umwandlungspunkt 134,8°	
	134,9	270,6	Klare, isotrope Schmelze	
	135,75	267,4		
	139,9	248,2		
	148,2	219,8		

Es ist nun von hohem Interesse, daß der scheinbar stetige Übergang von den Konstanten der kristallinischen zu denen der amorphen Schmelze nur auf die Zähigkeit beschränkt ist, denn bei der Untersuchung der Dichte hat man ähnliche Anomalien, trotzdem man danach ausdrücklich gesucht hat, nicht finden können. Die Änderung der Dichte des Anisaldazins beim Klärungspunkte, welche von einem Mitarbeiter Boses, F. Conrat, eingehend studiert wurde, erfolgt unstetig und dasselbe Verhalten lassen auch die neuen Messungen Dicken-

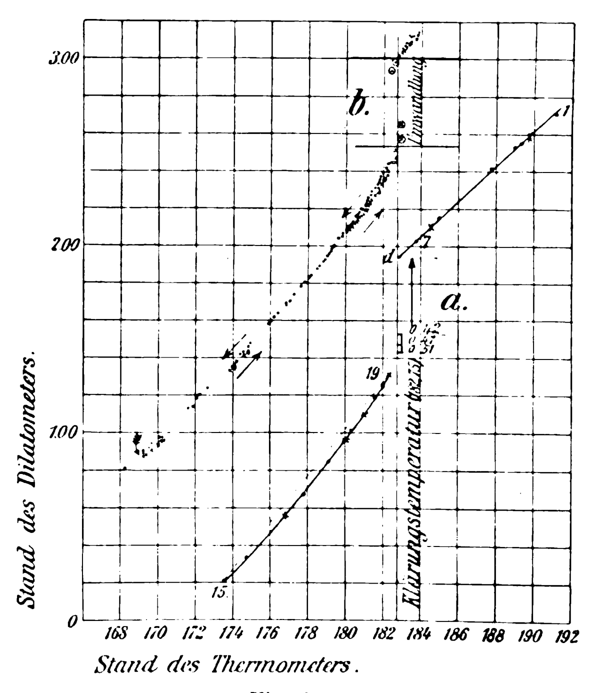


Fig. 21.

schieds am p-Azoxyanisol, welche mit den älteren Schenckschen übereinstimmen, erkennen. An der Hand der Fig. 21 und der Tabelle wird sich der Leser leicht davon überzeugen können.

Auf keinen Fall aber darf man aus dem Auftreten eines scheinbar stetigen Überganges in der Zähigkeit, weil Emulsionen sich bei ihrer kritischen Klärungstemperatur ähnlich verhalten, den Schluß ziehen, daß die trüben anisotropen Schmelzen ebenfalls Emulsionscharakter tragen; finden sich doch die eigentümlichen Formen der Vis-

Änderung der Dichte mit der Temperatur.

Substanz	Temperatur	Dilatometereinstellung	Phase	Beobachter
Anisaldazin	189,23	2,713	Klare, isotrope Schmelze	Conrat
	189,75	2,592		
	189,68	2,586		
	189,00	2,529		
	189,35	2,556		
	187,80	2,420		
	184,98	2,156		
	184,50	2,109		
	183,72	2,034	Klärungstemperatur 182,75°	
	182,33	1,315	Anisotrope Schmelze	
	181,98	1,252		
	181,60	1,191		
	180,99	1,097		
	180,25	1,002		
	177,78	0,679		
	174,72	0,336		
	173,50	0,205		

kositätskurve auch bei den klaren kristallinischen Flüssigkeiten; sowohl beim Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester als bei dem homologen Äthoxybenzalamino-α-Äthylzimtsäureäthylester konnte Dickenschied ein Verhalten konstatieren, welches dem der trüben anisotropen Schmelzen entspricht.

Da in den Dichtekurven bei der Temperatur des Zähigkeitsminimums irgendeine Richtungsänderung nicht zu konstatieren ist, so scheint es mir, daß man aus dem Verhalten der Viskosität noch nicht auf Änderungen in der trüben Schmelze, welche etwa den Übergang in die amorphe vorbereiten, schließen darf. Wahrscheinlich handelt es sich hier — und das ist auch Herrn Boses Meinung — um eine Erscheinung, die uns die Mechanik der kristallinischen Flüssigkeiten erschließt, um ein dynamisches Phänomen. Offenbar ist auch der Verlauf der Zähigkeitskurve in der nächsten Nähe des Umwandlungspunktes nicht ganz so, wie ihn Herr Bose sich vorstellt. Ich werde weiter unten eine Kurvenform mitteilen, welche meiner Meinung nach mit den Tatsachen und mit unseren Vorstellungen von der Struktur der kristallinischen Flüssigkeiten, die Bosesche eingeschlossen, in besserem Einklang steht, als die von Herrn Bose konstruierte. Gleichzeitig dürfte dadurch das Wesen der Anomalie seine volle Aufklärung finden.

Eine Vorstellung von dem Zustandekommen der merkwürdigen Reibungsanomalien hat sich Herr Bose gemacht. Seine Anschauung von der Struktur einer anisotropen Flüssigkeit berührt sich eng mit der, welche wir oben zugrunde gelegt haben, um uns das Zustandekommen der Trübung klar zu machen. Die Gleichrichtung der Moleküle zu den trüben anisotropen Flüssigkeiten beschränkt sich auf nur kleine Bezirke, welche Bose als Molekülschwärme bezeichnet. Diese Schwärme liegen nach seiner Auffassung wirr durcheinander; aber vielleicht nimmt man, im Einklang mit dem optischen Befund, besser an, daß kontinuierliche Übergänge in der Molekularordnung benachbarter Schwärme bestehen. Beim Strömen durch ein enges Kapillarrohr wird es für die zu erreichende Geschwindigkeit nicht gleichgültig sein, in welcher Richtung ein solcher Schwarm das Rohr passiert, denn es ist anzunehmen, daß der optischen Anisotropie, welche sicher konstatiert ist, auch eine mechanische Anisotropie, eine Abhängigkeit der Reibungsgrößen von der Orientierung der Schwärme beim Durchfluß, entspricht. Es wird eine Richtung kleinster, eine andere größter Reibung existieren; besonders groß wird die Menge der durchfließenden Schmelze sein, wenn den Schwärmen Gelegenheit geboten und Zeit gelassen wird, sich durch Homöotropie in die Richtung geringster Reibung einzustellen.

Es läßt sich aus dieser Vorstellung ableiten, daß alle Faktoren, welche geeignet sind, die Homöotropie zu stören, auch eine Vergrößerung der Durchflußzeit zur Folge haben werden. Die Bosesche Vermutung, daß die Beschleunigung des Ausflusses durch erhöhten Druck die Reibungskonstante wesentlich nach oben verschieben und der der amorphen Flüssigkeit nähern würde, hat sich bei der experimentellen Flüssigkeit bestätigt. Bei höheren Drucken verliert das Poiseuillesche Gesetz, daß das Produkt Druck $\times$ Ausströmungszeit eine konstante Größe ist, in anisotropen Flüssigkeiten viel eher seine Gültigkeit als in den zugehörigen amorphen Phasen. Man könnte mit Bose daraus schließen, daß der hydraulische oder turbulente Zustand in kristallinischen Flüssigkeiten viel eher erreicht wird als in amorphen.

Die umstehende Fig. 22 gibt die Resultate der Boseschen Messungen wieder und zeigt, in wie hohem Maße Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz sich gerade in dem anisotropen Gebiete geltend machen.

Indessen kann man trotz der starken Abweichungen vom Poiseuilleschen Zustande zweifelhaft sein, ob hier wirklich ein richtiger turbulenter Strömungszustand, der durch das Auftreten von Wirbeln charakterisiert sein würde, vorliegt. Man könnte an, den anisotropen

Flüssigkeiten eigentümliche Strömungszustände denken, bei denen den Schwärmen (die bei langsamer Strömung Zeit haben, in der ihnen günstigsten Lage sich homöotrop einzustellen), infolge erzwungener größerer Geschwindigkeit, keine Zeit zur Orientierung bleibt. Es können diese

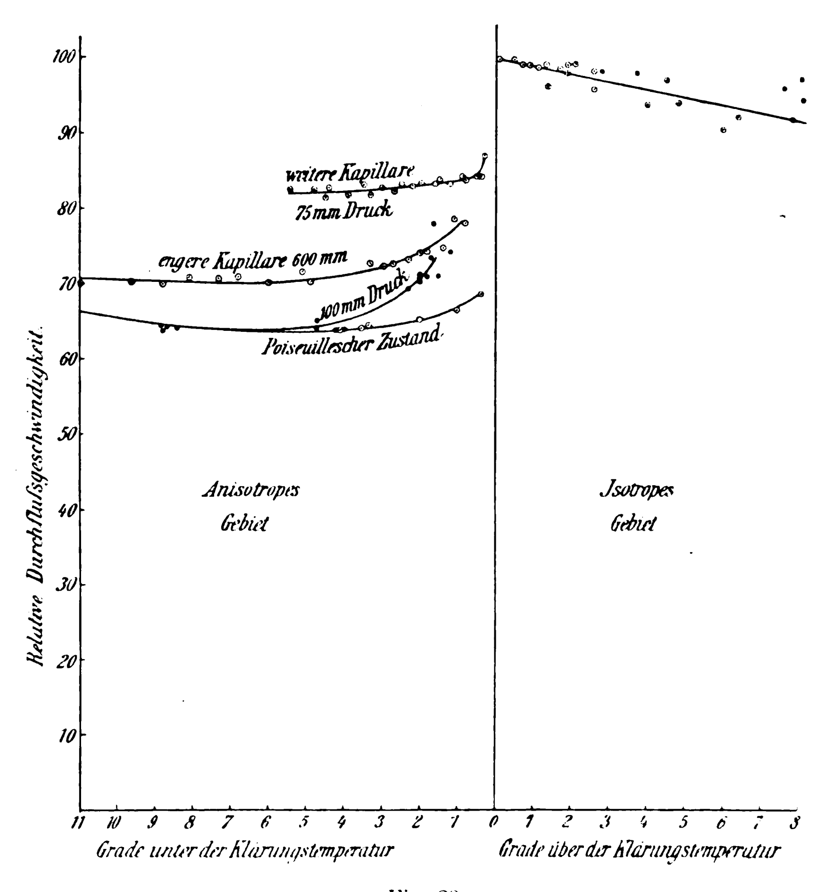


Fig. 22.

Wirkungen bereits bei kleineren Geschwindigkeiten, bei denen Wirbelbildung noch lange nicht auftritt, zur Geltung kommen. Bei langsamer Strömung haben wir den homöotropen Strömungszustand, dem wir den durch erhöhte Geschwindigkeit verursachten ungeordneten Strömungszustand als heterotropen Strömungszustand entgegenstellen wollen. Erhöhter Druck begünstigt also die Heterotropie.

In der gleichen Richtung wirkt auch erhöhte Temperatur. Die kräftigere Wärmebewegung ist der homöotropen Einstellung nicht förderlich. Wir brauchen uns daher nicht zu wundern, wenn in dem Existenzgebiet einer anisotropen Flüssigkeit anfänglich, bei niedrigen Temperaturen, ständige Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur erfolgt, dann ein Minimum erreicht und schließlich sogar ein Ansteigen der Zähigkeit beobachtbar wird. Die eben entwickelte Theorie läßt ein solches Verhalten voraussehen.

Allerdings ist es nicht nötig, daß die Zähigkeitskurve der anisotropen Phase die der amorphen im Umwandlungspunkte schneidet. Es

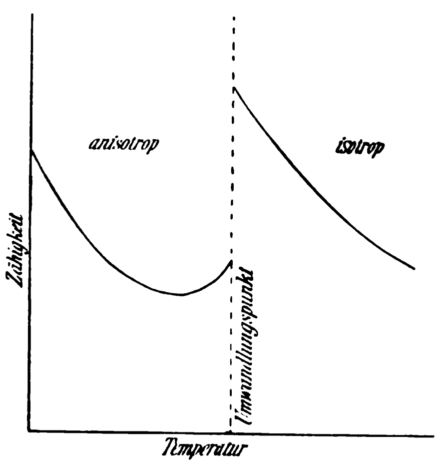


Fig 23.

ist viel wahrscheinlicher, daß sie bei der Übergangstemperatur und bei einem Zähigkeitswerte, der niedriger liegt als der der isotropen Schmelze, abbricht, daß die Änderung der Zähigkeit bei dem Übergang eine diskontinuierliche ist und daß die Form des ganzen Zähigkeitsdiagrammes der schematischen Fig. 23 entspricht. Eine solche Kurve würde in gutem Einklange mit der Tatsache stehen, daß für andere physikalische Konstanten bei dem Umwandlungspunkte ausgesprochene Diskontinuitäten vorhanden sind, und würde eine große Ähnlichkeit mit der oben wiedergegebenen Zähigkeitskurve des Azoxyanisols besitzen (vgl. Fig. 20).

Allerdings dürfte es nicht leicht sein, auf experimentellem Wege den Nachweis für die Richtigkeit dieser Konjektur zu erbringen. Die Unterscheidung zwischen einer „quasi-unstetigen“ und einer „quasi-

stetigen" Änderung ist kaum möglich. Aber vielleicht findet sich unter den zahlreichen kristallinisch-flüssigen Stoffen der eine oder der andere, bei dem die Entfernung zwischen dem Umwandlungspunkte und dem Minimum so beträchtlich ist, daß sich der aufsteigende Kurvenast einigermaßen verfolgen und feststellen läßt, wo er die Ordinate des Umwandlungspunktes treffen wird.

Unter Umständen kann sich zwischen homöotroper und heterotroper Strömung ein ähnliches Wechselspiel einstellen, wie es unter bestimmten Bedingungen zwischen der Poiseuilleschen und der turbulenten Strömung stattfindet. Bei schneller Strömung bildet sich Heterotropie heraus, welche die Geschwindigkeit erniedrigt; infolge dieser Bremsung kann sich die Homöotropie wieder einstellen, die dadurch bewirkte Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit führt wieder dazu, daß die Schwärme ungeordnet das Ausflußrohr passieren. Es fließen also wechselnd Portionen geordneter und ungeordneter Schwärme aus. Es scheint sich hierdurch ein eigentümliches Phänomen erklären zu lassen, welches ich bei meinen ersten Messungen über die Zähigkeit kristallinischer Flüssigkeiten beim Cholesterylbenzoat[1]) regelmäßig beobachten konnte. In dem gebogenen Glasrohr, welches sich zwischen dem unteren Ende der Kapillare und der weiten Kugel eines Ostwaldschen Reibungsrohres befindet, nahm die anisotrope Flüssigkeit beim Ausfluß eine ganz bestimmte Struktur an, es lagerten sich trübere und weniger getrübte Schichten in regelmäßiger Folge übereinander und es liegt nahe anzunehmen, daß wir da gerade die Bedingungen getroffen haben, unter denen homöotrope und heterotrope Strömung in bestimmten Perioden einander abwechselten, und die dadurch bestimmten Strukturen sich längere Zeit erhielten.

V. Phasentheoretisches.

Durch die sogenannte „thermische Analyse" einen Einblick in die Natur der kristallinischen Flüssigkeiten zu gewinnen, ist bereits früher des öfteren versucht worden und es hatte sich namentlich bei den Arbeiten von De Kock über die Trübungs- und Erstarrungsverhältnisse solcher Stoffe bei Zumischung von fremden Substanzen der vollkommene Parallelismus der Erstarrungsdiagramme für fest- und flüssig-kristallinische Substanzen ergeben. Seit dem Jahre 1905 sind nun noch einige weitere Arbeiten erschienen, welche das gleiche Ziel haben wie die De Kocksche. Es sind das die Untersuchungen von Rotinianz und

1) Ztschr. f. phys. Chem. **27**, 170, 1908.

Rotarski einerseits, von Bogojawlensky und Wingradow andererseits und ferner in allerletzter Zeit die einer Holländerin Frl. Dr. Ada Prins, welche zu ihren Arbeiten von Bakhuis Roozeboom angeregt wurde.

Die ersteren wollen, wie sie das schon früher getan haben, aus dem Umstande, daß bei dem Trübungs- und Klärungspunkt des Anisol-p-Azoxyphenetols bzw. der Mischungen dieses Stoffes mit anderen an

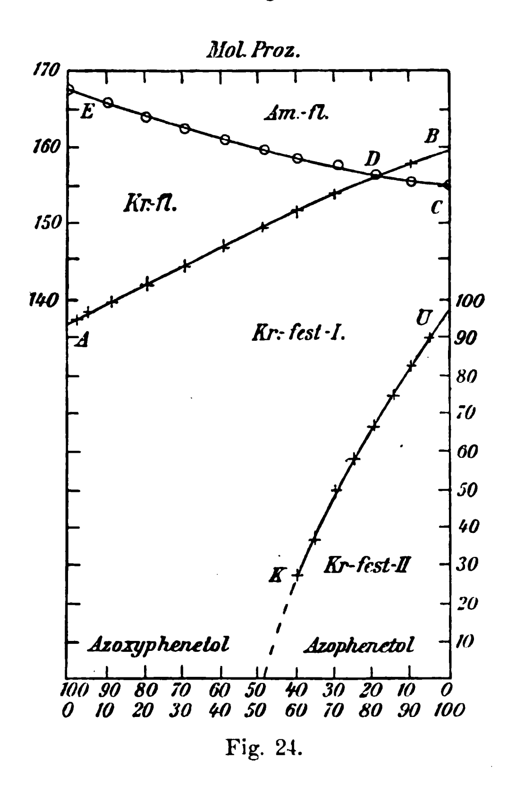


Fig. 24.

der Abkühlungskurve, welche mit Hilfe eines registrierenden Pyrometers aufgenommen wurde, keine Haltepunkte — die sich aber nach unseren Erfahrungen bei der Kleinheit der Umwandlungswärme auch gar nicht ausprägen können — erkennbar sind, auf Uneinheitlichkeit und auf die Emulsionsnatur der trüben anisotropen Schmelze schließen.

Bogojawlensky und Wingradow dagegen, welche die Trübungs- und Erstarrungsdiagramme der liquokristallinen Mischungspaare p-Azoxyphenetol = p-Azophenetol, p-Azoxyanisol = p-Azoanisol

sowie p-Azophenetol $=p$-Azoanisol aufgenommen haben, kommen zu voller Übereinstimmung mit der Anschauung, daß es sich bei den Komponenten dieser binären Systeme tatsächlich um Individuen handelt und daß sich die kristallinisch-flüssigen Phasen genau wie festkristallinische einheitliche Phasen verhalten. Neu gegenüber den De Kockschen Arbeiten ist, daß die Forscher in den Azophenoläthern Komponenten verwendet haben, in denen die kristallinisch-flüssige Phase

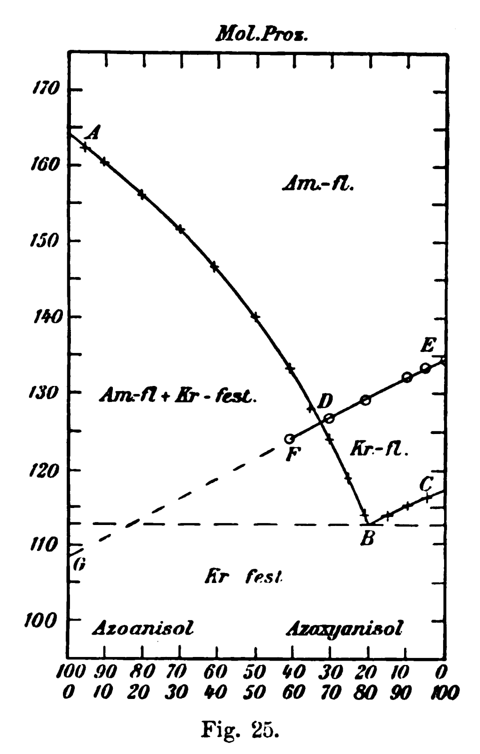


Fig. 25.

zu der festen im Verhältnisse der Monotropie steht, daß also flüssige Kristalle nur aus der unterkühlten amorphen Schmelze, also nur im labilen Zustande, beobachtbar sind.

Aber ihre Versuche sind nicht ganz vollständig, denn sie haben in ihren Diagrammen nur die Linien der beendigten Umwandlung der flüssigen Zustände ineinander berücksichtigt, die Linien der beginnenden Umwandlung aber außer Betracht gelassen, so daß man die Trajekte, innerhalb deren zwei flüssige Phasen nebeneinander existieren, gar nicht erkennen kann.

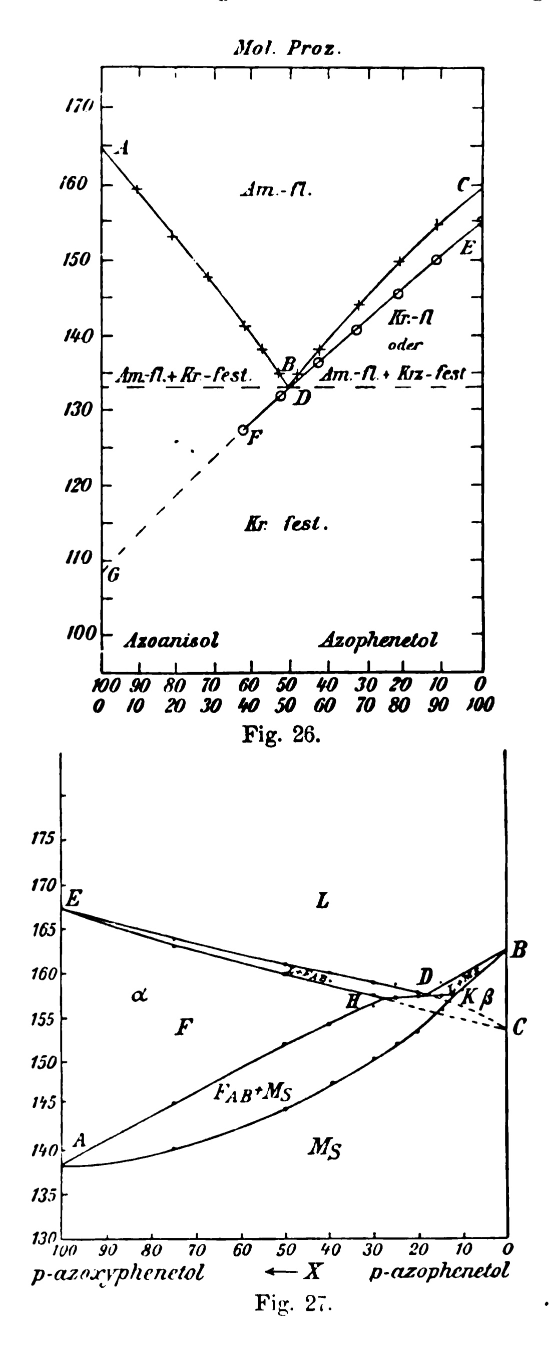

Mol. Proz.
A
Am.-fl.
C
E
B
D
F
G
Am.-fl. + Kr.-fest.
Kr.-fl
oder
Am.-fl. + Krz.-fest
Kr. fest.
Azoanisol
Azophenetol
170
160
150
140
130
120
110
100
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

Fig. 26.

L
E
B
D
H
K β
C
α
F
$F_{AB}+M_S$
A
M_S
175
170
165
160
155
150
145
140
135
130
100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0
p-azoxyphenetol
← X
p-azophenetol

Fig. 27.

Vollständige Zustandsdiagramme einer Reihe von binären Systemen, in denen flüssige Mischkristalle auftreten, gibt Ada Prins, welche die sechs Mischungspaare: *p*-Azoxyphenetol = *p*-Azophenetol, Cholesterylisobutyrat = *p*-Azoxyphenetol, Cholesterylpropionat = *p*-Azoxyphenetol, *p*-Azoxyphenetol = *p*-Methoxyzimtsäure, *p*-Azoxyanisol = *p*-Azoxyphenetol und *p*-Azoxyphenetol = Cholesterylbenzoat eingehend studiert hat. Die Diagramme sind diesem Berichte beigefügt (Fig. 27, 28, 29, 30, 31 und 32) und man erkennt aus ihnen, daß die Gebiete, in denen

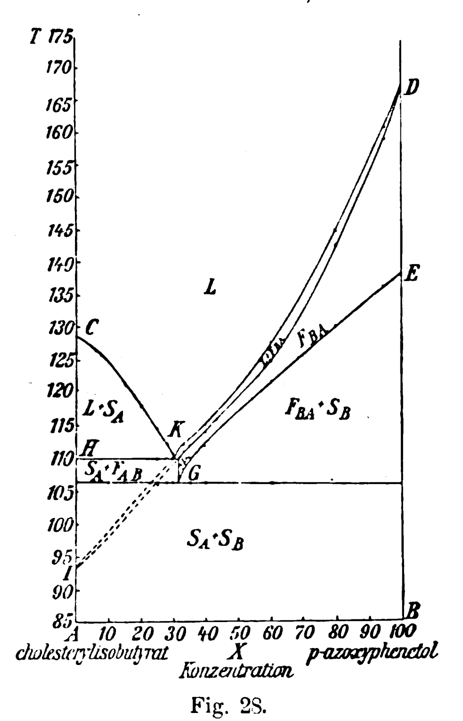


Fig. 28.

amorphe Flüssigkeit und flüssige Mischkristalle koexistieren können, genau dasselbe Aussehen besitzen wie die Gebiete, in denen flüssige Schmelze und feste Mischkristalle nebeneinander bestehen. Die Begrenzungskurven dieser Homogenitätslücken steigen entweder mit steigender Konzentration der höher schmelzenden Komponente stetig an (s. Fig. 29, 30) oder es treten in ihnen Minima (s. Fig. 31, 32) auf. Der dritte mögliche Fall mit einem Maximum des Trübungspunktes ist bislang noch nicht beobachtet worden. Diese Versuche stehen im vollen Einklang mit den Forderungen der Theorie und insbesondere mit dem

räumlichen Zustandsdiagramm, welches Smits für Zweistoffsysteme, die im kristallinisch-flüssigen oder festen Gebiete völlige Mischbarkeit besitzen, aufgestellt hat. Variable dieser Raumfigur sind Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis der beiden Stoffe.

Trotzdem wir den Tammannschen Standpunkt von der Emulsionsnatur der anisotropen Flüssigkeiten als völlig unhaltbar ansehen müssen, ist es doch nicht ohne Interesse, seinen phasentheoretischen Betrachtungen über ein binäres System zu folgen, welches dieselben

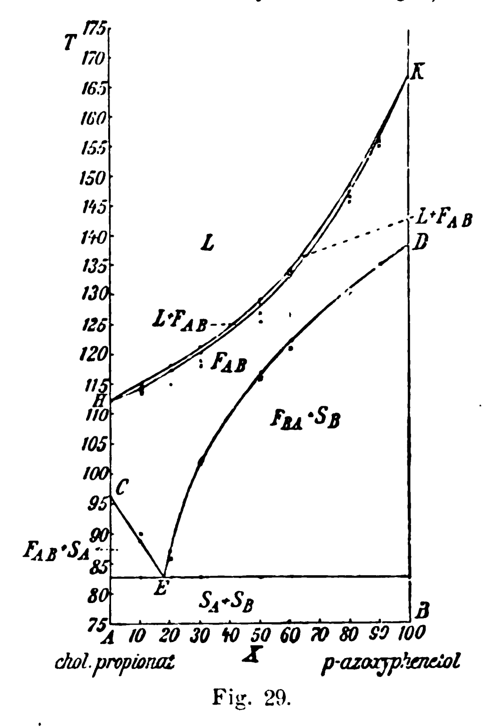


Fig. 29.

äußeren Erscheinungen zeigen soll wie etwa das *p*-Azoxyanisol und die analogen Stoffe, nämlich eine einheitliche feste Kristallphase, welche bei höherer Temperatur in eine trübe Schmelze, eine binäre Emulsion übergeht und dann bei einer kritischen Klärungstemperatur eine klare homogene Flüssigkeit liefert. Er hat ein Diagramm (Fig. 33) aufgestellt und weiter die Bedingungen diskutiert, unter denen solche Systeme in ihre Komponenten zerlegt werden könnten, es ist aber weder ihm noch anderen gelungen, bei den trüben anisotropen Schmelzen eine solche Spaltung durchzuführen und man kann mit voller Sicher-

heit voraussagen, daß auch in Zukunft alle derartigen Versuche scheitern werden.

Zu einigen weiteren phasentheoretischen Betrachtungen gibt ein Punkt Veranlassung, den wir schon oben berührt haben. Wie wir sahen, versuchte Lehmann die eigentümlichen Schillerfarben, welche bei den Äthern des Cholestearins auftreten, durch die Anwesenheit einer

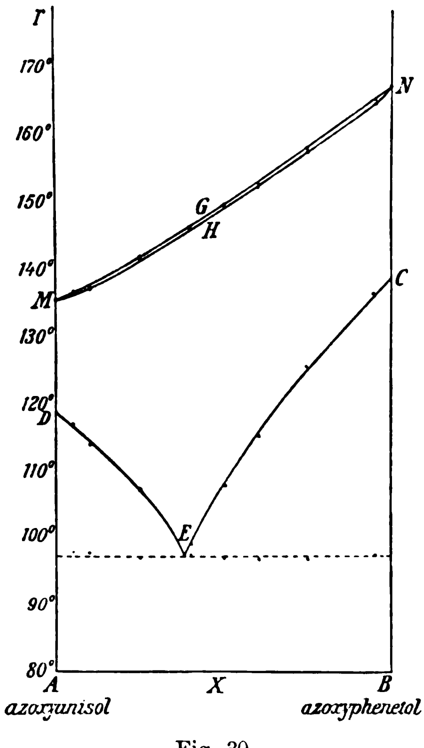


Fig. 30.

zweiten kristallinisch-flüssigen Phase innerhalb der ersten zu erklären. Durch Zusatz eines zweiten Stoffes zum Cholestearinkaprinat erreichte er das gleichzeitige Auftreten der beiden dimorphen kristallinischen Schmelzen und konnte zeigen, wie mit der Konzentration des fremden Zusatzes und mit der Temperatur das Mengenverhältnis der beiden Phasen sich verschiebt.

Wir haben hier den interessanten Fall, daß nicht nur bei dem Umwandlungspunkt, sondern über ein größeres Temperaturintervall zwei

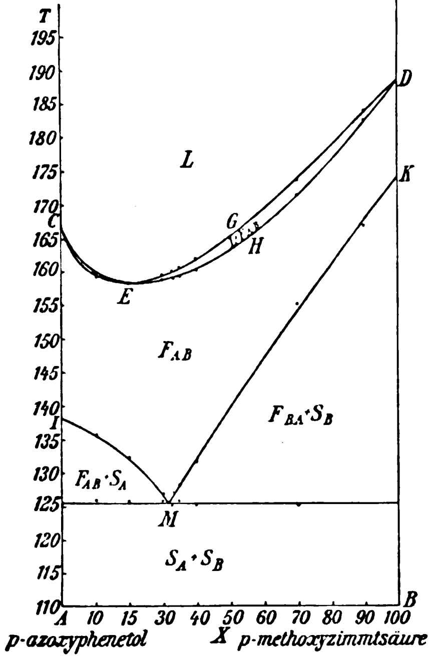

T
195
190
185
180
175
170
165
160
155
150
145
140
135
130
125
120
115
110
C
D
L
K
G
H
E
F_{AB}
$F_{BA}+S_B$
I
$F_{AB}+S_A$
M
S_A+S_B
A
B
10 15 30 40 50 60 70 80 90 100
p-azoxyphenetol
X p-methoxyzimmtsäure

Fig. 31.

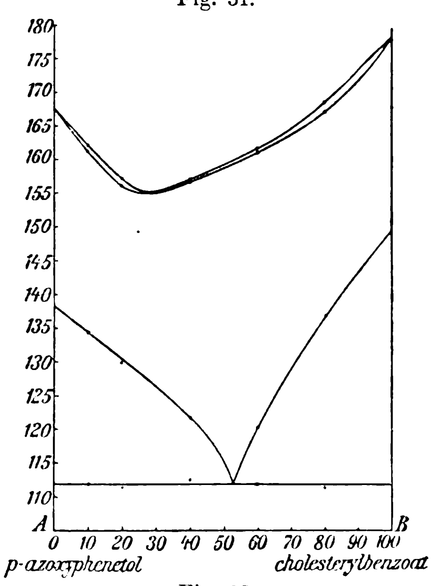

180
175
170
165
160
155
150
145
140
135
130
125
120
115
110
A
B
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
p-azoxyphenetol
cholesterylbenzoat

Fig. 32.

verschiedene Kristallmodifikationen desselben Stoffes nebeneinander bestehen können. Diese Koexistenz wird natürlich nur ermöglicht durch die Gegenwart des gelösten Stoffes und durch die stark ausgeprägte Fähigkeit der kristallinisch-flüssigen Phasen, andere Stoffe, selbst wenn diesen die Fähigkeit, anisotrope Flüssigkeiten zu bilden, völlig abgeht, aufzulösen. Aus der Phasenregel läßt sich das Verhalten eines binären Systems, welches drei verschiedene flüssige Phasen mit Aufnahmefähigkeit für eine zweite Komponente zu bilden vermag, ableiten.

Das Problem ist ganz dem zu vergleichen, welches uns zuweilen bei binären Legierungen entgegentritt, wenn die eine Komponente dimorph ist und in beiden Formen mit der zweiten Komponente Mischkristalle zu bilden vermag.

Falls die dimorphen Formen enantiotrop zueinander sind, gibt das schematische Diagramm (vgl. Fig. 34) ein Bild der gegenseitigen

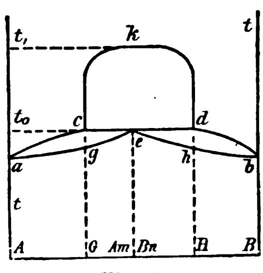


Fig. 33.

Beziehungen der drei flüssigen Zustände. Es bestehen im ganzen drei univariante Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Lösungen und drei verschiedene flüssige Mischungslücken, *A*, *B* und *C*.

In *A* sind im Gleichgewichte amorphe Lösung mit Form I.
„ *B* „ „ „ Form I „ „ II.
„ *C* „ „ „ „ II „ amorpher Schmelze.

Interessant ist der Fall des Gleichgewichtes zwischen drei Lösungen, und Dampf. Dieses nonvariante Gleichgewicht ist natürlich nur bei einer einzigen Temperatur möglich und hat große Ähnlichkeit mit einem eutektischen Punkte. Der Punkt wird nicht immer beobachtbar sein, denn der Schnittpunkt *P* der beiden Kurven kann auch unterhalb des Erstarrungspunktes liegen.

Wenn wir also Konzentration und Temperatur so einrichten, daß sie einem Punkte des Feldes *B* entsprechen, so können wir Form I und II gleichzeitig erhalten. Kommt man beim Abkühlen aus Feld *B*

nach *C*, so beobachtet man die merkwürdige und auf den ersten Blick widersprechende Erscheinung, daß mit fallender Temperatur die eine kristallinische Phase zu der amorphen schmilzt.

In Feld *B* verteilt sich der gelöste Stoff zwischen den beiden kristallinisch-flüssigen Phasen und man kann aus dem Diagramm deutlich erkennen, wie mit Änderung von Temperatur und Menge der zweiten Komponente die Zusammensetzung beider Phasen Verschiebungen erleidet.

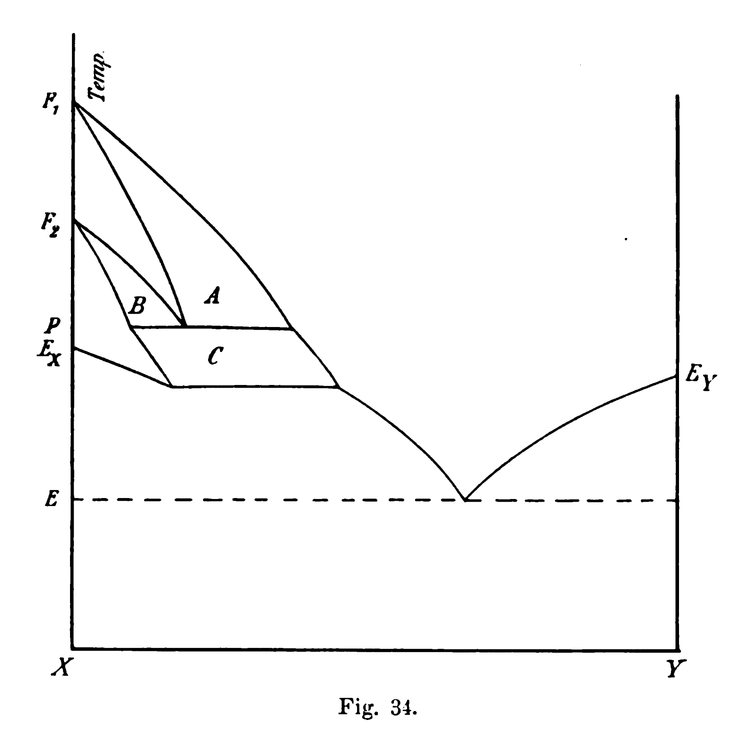


Fig. 34.

Aus dieser Tatsache der Mengenverschiebung mit Temperatur und Konzentration, welche sich unter dem Mikroskop sehr schön beobachten läßt, folgert nun O. Lehmann, daß die eine Modifikation in der anderen gelöst sei und daß dann die Moleküle polymorpher Modifikationen chemisch voneinander verschieden seien. Mit der Diskussion dieser Frage verlassen wir den phasentheoretischen Boden und kommen in das Gebiet der Molekulartheorie, welcher durch die Auffindung flüssiger Kristalle eine Reihe neuer Probleme erwachsen sind.

VI. Molekulartheoretisches über flüssige und feste Kristalle.

Die Frage nach den inneren Gründen, welche die Verschiedenheit der isotropen und der anisotropen Flüssigkeiten bedingen, muß sich jedem aufdrängen, der sich eingehender mit den flüssigen Kristallen beschäftigt. Wir finden daher in der Literatur eine ganze Reihe von Arbeiten, welche versuchen, die molekulartheoretischen Konsequenzen für das Problem des Kristallisierens aus den Beobachtungen an den kristallinischen Flüssigkeiten zu ziehen und zwar auch für die festen Kristalle.

Den Aufbau der Kristalle aus Molekülen pflegt man sich gewöhnlich so vorzustellen, daß die Molekülzentra zu einem regelmäßigen Punktsystem, zu einem Raumgitter, geordnet sind, während sie sich in den amorphen Stoffen, zu denen auch die gewöhnlichen isotropen Flüssigkeiten gehören, in völliger Unordnung befinden. Die bei weitem größte Zahl von Physikern und Chemikern neigt dazu, die Moleküle, welche den Kristall zusammensetzen, als identisch mit denen der Schmelze und des Dampfes anzusehen, und ebenso bei polymorphen Modifikationen die Verschiedenheiten lediglich auf Verschiedenheiten der Raumgitter zurückzuführen. Ganz in diesem Bilde bewegen sich Erörterungen Boses über das Zustandekommen einfacher Raumgitter in den anisotrop-flüssigen Substanzen. Unter Rücksichtnahme auf den Befund Vorländers, daß die Fähigkeit zur Bildung kristallinischer Flüssigkeiten an eine lineare Struktur der Moleküle geknüpft ist, stellt er sich die Moleküle nicht als Kugeln, sondern als Ellipsoide, deren eine Achse die beiden anderen an Größe wesentlich übertrifft, vor und zeigt, wie derartige linear ausgedehnte Gebilde sich besonders leicht beim Schütteln in einen geordneten Zustand bringen lassen. Es ist ja eine allgemein bekannte Tatsache, daß sich Drahtstifte, welche ursprünglich völlig willkürlich durcheinanderlagen, durch Rütteln parallel richten lassen. Diese Parallelordnung ist die stabilste Lage, welche die Moleküle einnehmen können. Danach wäre die einzige Ursache für die gesetzmäßige räumliche Anordnung der Moleküle deren geometrische Gestalt. Das Einrütteln in die stabilste Lage wird ermöglicht, wenn die Wärmebewegung der Moleküle keine allzu heftige mehr ist; bei höheren Temperaturen dagegen wird sich wegen der starken Stöße keine molekulare Ordnung dauernd erhalten können. Die Substanzen sind in diesen Gebieten amorphe Schmelzen; die Temperatur, bei welcher die Wärmebewegung gerade eben hinreicht, um die Ordnung aufzuheben, entspricht dem Schmelzpunkt.

Die Moleküle selbst sind, abgesehen von den Attraktionskräften, welche Moleküle stets, auch im amorphen Zustande, aufeinander ausüben, nach dieser Theorie völlig passiv. Sie werden in das Raumgitter hineingerüttelt. Hieran wird auch wenig geändert, wenn man wie Bose die langen Moleküle nicht als einheitliche Attraktionszentra, sondern als eine Koppelung mehrerer Attraktionszentra betrachtet.

Gegen die Auffassung der Raumgittertheorie, daß die Moleküle bei der Ausbildung der Gitter passiv seien, wendet sich nun O. Lehmann. Schon in seinen älteren Arbeiten über die Deformation fester Kristalle hatte er zeigen können, daß sich Kristalle durch Biegen und Schmieden völlig deformieren lassen, ohne durch die Behandlung auch nur einen Augenblick ihre kristallinische Beschaffenheit zu verlieren. Wären die Moleküle wirklich nur passive Teile, so müßte bei diesen starken Eingriffen, denen ihr Verband bei diesen Deformationen ausgesetzt ist, die Raumgitterordnung völlig zerstört werden. Lehmann stellt sich daher vor, daß den Molekülen selbst bestimmte Richtkräfte innewohnen, welche auch während der stärksten Deformationen dafür sorgen, daß ein Molekül zu seinen Nachbarn sich in gesetzmäßiger Weise orientiert. Er stellt also der Raumgittertheorie mit passiven Molekülen eine Raumgittertheorie mit aktiven Molekülen gegenüber.

In der Tat treten beim Walzen und Ziehen der Metalle und in ganz besonders überzeugender Weise bei den flüssigen und fließenden Kristallen Erscheinungen auf, die ohne Annahme von molekularen Richtkräften völlig unverständlich sind. Man braucht nur einmal das merkwürdige Verhalten der fließenden gestreckten Kristalle des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters, die Art des Zusammenfließens, die energische Parallelrichtung von flüssigen Kristallnadeln, welche unter einem spitzen Winkel aufeinander treffen, gesehen zu haben, um die Überzeugung zu gewinnen, daß dabei bestimmte „Gestaltungskräfte“, wie sich Lehmann ausdrückt, tätig sind. Auch die Schnelligkeit, mit der sich die Pseudoisotropie der dünnflüssigen anisotropen Modifikation des Anisalaminozimtsäureäthylesters nach dem Durchrühren und ähnlichen Störungen wiederherstellt, die Erscheinung der Homöotropie an Glasflächen, die gesetzmäßigen Orientierungen, welche die flüssigen Kristalle beim gleichzeitigen Auftreten mehrerer polymorpher Formen gegeneinander besitzen, kann man ohne eine solche Annahme gar nicht verstehen, ganz abgesehen von den optischen Phänomen, welche uns die dünnflüssigen anisotropen Schmelzen, wie sie z. B. beim *p*-Azoxyanisol auftreten, bei der Betrachtung im polarisierten Lichte darbieten. Beson-

ders hinweisen möchte ich noch auf die von Lehmann[1]) beschriebenen Drehmomente bei der enantiotropen Umwandlung der festen Kristalle des Azophenetols. Dort ist mit dem Übergang aus der einen in die andere Modifikation nicht allein eine Veränderung des Volumens, sondern auch das Auftreten seitlicher Schubkräfte von bestimmter Richtung verknüpft.

Auch dürfte es nicht ganz leicht sein, sich ohne die Annahme molekularer Richtkräfte die Tatsache verständlich zu machen, daß es bei einigen Substanzen bis zu vier verschiedene kristallinisch-flüssige Phasen gibt. Zwar hat Bose versucht, indem er den Molekülen in erster Annäherung die Form dreiachsiger Ellipsoide zuschrieb, zwei verschiedene Gitteranordnungen abzuleiten. Will man aber auf diesem Wege die Möglichkeit von Tri- und Tetramorphie dartun, so kommt man zu äußerst künstlichen Konstruktionen.

Wenn wir nun auch die Annahme ablehnen, daß die Moleküle eine nur passive Rolle bei dem Kristallisationsprozeß spielen, so darf man daraus nicht schließen, daß deren Gestalt bedeutungslos sei. Die lineare Ausbildung der Moleküle ist sicher ein wesentliches Moment für die Stabilität der flüssigen Kristalle, welches die Wirkung der Gestaltungskraft unterstützt.

Nach dieser Vorstellung wird die anisotrope Flüssigkeit zu einer amorphen bei einer Temperatur schmelzen, bei welcher die Wärmebewegung der Moleküle die richtenden Kräfte eben überkompensiert.

O. Lehmann bleibt aber hierbei nicht stehen, er schließt vielmehr: da in verschiedenen polymorphen Modifikationen die Richt- und Gestaltungskräfte offenbar verschieden angenommen werden müssen, so sind auch die Moleküle der verschiedenen Zustände, in denen ein Stoff auftreten kann, voneinander chemisch verschieden. Er sieht die Moleküle des Gases, der Flüssigkeit sowie die der verschiedenen kristallisierten Zustände ein und desselben chemischen Stoffes als isomer an und stellt sich damit in Gegensatz zu der Auffassung, welche bei Chemikern und Physikern allgemein herrscht, daß die Moleküle in den verschiedenen Zuständen chemisch identisch sind. Diese Identitätstheorie bezeichnet O. Lehmann, da sie im engen Zusammenhange steht mit der van der Waalsschen Vorstellung von der Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes als Kontinuitätstheorie.

Als Grundlage für seine abweichende Meinung benutzt er zunächst die Tatsache, daß die Umwandlungen polymorpher Formen in-

1) Ann. d. Phys. (4) 21, 381, 1906.

einander große Ähnlichkeit mit den Umwandlungen von Kristallwasserverbindungen und Doppelsalzen besitzen, bei denen mit Sicherheit die Moleküle Änderungen erfahren. Weiter sieht er einen Beweis für die Richtigkeit seiner Anschauung in den bereits oben (S. 630) erwähnten Beobachtungen über die Verschiebungen, welche die Mengen kristallinisch-flüssiger Phasen bei flüssig-dimorphen Stoffen, denen eine kleine Menge eines fremden Stoffes zugemischt ist, durch Änderungen der Temperatur und der Konzentration des Zusatzes erfahren. Er deutet die Beobachtungen durch die Annahme einer gegenseitigen Löslichkeit von Modifikation I in Modifikation II und von Modifikation II in I, er stellt sich also vor, daß die beiden koexistenten kristallinflüssigen Phasen (abgesehen von ihrem Gehalt an dem fremden Zusatz) als Mischkristalle zu betrachten seien. Es soll also Modifikation I Moleküle der isomeren Modifikation II gelöst enthalten und umgekehrt, und die Verschiebung der Phasenmengen würde danach durch die Änderung der Löslichkeit zu erklären sein.

Die ganze Vorstellung hat große Ähnlichkeit mit den Vorstellungen der Chemiker von der Tautomerie und Desmotropie und es ist auch nicht zu leugnen, daß es bei Vorliegen mehrerer fester Modifikationen, welche sich aus ein und derselben Schmelze ausscheiden, oft nicht möglich ist zu entscheiden, ob man es mit desmotropen oder polymorphen Modifikationen zu tun hat, ob sogenannte chemische oder physikalische Isomerie vorliegt. Ich erinnere hier nur an die beiden festen Formen des *m*-Nitro-*p*-acettoluids, die zwar nach ihren Schmelzerscheinungen als monotrop dimorphe Stoffe anzusehen sind, bei denen aber doch der Verdacht, daß Differenzen im Bau der Moleküle vorliegen, namentlich wegen ihrer verschiedenen Färbung, nicht von der Hand zu weisen ist.

Lehmann[1]) vermutet also, daß in polymorphen Modifikationen „die Moleküle selbst ungleich beschaffen seien, so daß also polymorphe Modifikationen Mischkristalle bilden und die festen Modifikationen in der (oder den) flüssigen sich auflösen können, was nach der herrschenden Kontinuitätshypothese absolut unmöglich ist. Der Prozeß der Erstarrung“, sagt er, „ist nach meiner Auffassung nichts anderes als die Kristallisation der festen Modifikation aus ihrer Lösung in der Schmelze, ebenso ist die Kondensation eines Dampfes aufzufassen als die Ausscheidung der Flüssigkeit aus ihrer Lösung im Gase“ usw.

1) Phys. Zeitschr. **7**, 578, 1906.

Mit diesen weitgehenden Schlüssen vermögen wir uns nicht ohne weiteres zu befreunden und es scheinen mir auch die Gründe — es handelt sich ja immer nur um Analogien —, welche Lehmann für seine Anschauungen ins Feld führt, durchaus nicht immer stichhaltig zu sein. Gewiß gibt es eine große Zahl von kompliziert gebauten Stoffen, bei denen die Fähigkeit zur Bildung mehrerer fester Modifikationen auf die Umlagerungsfähigkeit oder Assoziationsfähigkeit der Moleküle zurückgeführt werden kann, es ist aber auch zu berücksichtigen, daß wir chemische Stoffe kennen, welche trotz ihres einfachen Molekularbaues, der Umlagerungen usw. ausschließt, dennoch polymorphe Modifikationen bilden können. Selbst einatomige Moleküle können sich in mehrfacher Weise zu polymorphen Modifikationen zusammenlagern. Bei den Metallen, die nach allem auch im festen Zustande einatomige Moleküle besitzen, ist die Polymorphie ja keine Seltenheit. Eisen, Thallium, Zinn und andere sind polymorph. Wie soll man sich aber chemische Differenzen einatomiger Moleküle vorstellen?

Auch die Beobachtungen an den zweiphasigen dimorphen anisotropen Lösungen des Cholestearinkaprinats brauchen durchaus nicht so gedeutet zu werden, wie Herr Lehmann es tut. Wenn es auch „so aussieht", als ob die eine Form bei Temperaturverschiebungen aus der anderen auskristallisiert, so besteht doch kein Hinderungsgrund für die Annahme, daß eine Umlagerung in ein anderes Raumgitter erfolgt unter dem Einflusse des gelösten Zusatzes, dessen Verteilungsverhältnis zwischen den beiden kristallinisch-flüssigen Phasen sich mit der Temperatur verschiebt. Es muß sich eben bei Temperatur- und Konzentrationsverschiebungen eine neue Gleichgewichtslage bei diesen univarianten binären dreiphasigen Systemen (zwei kristallinisch-flüssige, eine gasförmige) einstellen.

Vielleicht besteht aber Herr Lehmann nicht auf der Annahme, daß der Übergang aus einer in die andere Kristallmodifikation notwendig durch eine Änderung in dem Bau des Moleküles oder in den Bindungsverhältnissen der Atome, eine eigentliche chemische Verschiebung, bedingt ist. Vielleicht genügen ihm Differenzen, welche Verschiedenheiten in den molekularen Richtkräften zur Folge haben können, feinere Unterschiede physikalischer Art, mit denen der Chemiker sich gewöhnlich nicht befaßt. Man könnte dann die Moleküle in den verschiedenen Zuständen in bezug auf ihren Bau als identisch ansehen, ohne auf die Annahme verschieden gearteter Direktionskräfte in den polymorphen Formen verzichten zu müssen. Man hätte auf diese Weise die Möglichkeit,

sich der Kontinuitätstheorie wie bisher bedienen zu können, ohne mit den Tatsachen in Widerspruch zu geraten.

Ich will nun den Versuch machen, eine Anschauung hier zu entwickeln, welche vielleicht imstande ist, ein Bild von den Ursachen des Kristallisierens, von der Art der molekularen Richtkräfte und von den Unterschieden polymorpher Modifikationen zu geben. Es ist freilich nur ein Versuch, der aber vielleicht zu weiteren Untersuchungen Anregung geben kann. Wir machen dabei die Annahme, daß bei festen und flüssigen Kristallen die Kristallisationsursachen die gleichen sind.

Wir stellen uns eine Lösung vor, die in bezug auf mehrere Stoffe übersättigt ist, und bringen in diese ein Kristallsplitterchen eines der gelösten Stoffe; so wächst es bekanntlich, indem die Moleküle sui generis sich geordnet auf ihm absetzen. Wenn wir die Möglichkeit der Bildung von Mischkristallen zunächst einmal außer acht lassen, so werden weder die Moleküle der übrigen gelösten Stoffe noch die des Lösungsmittels durch den Keim in irgendeiner Weise beeinflußt, ihre Übersättigung wird nicht aufgehoben. Dieses gesetzmäßige Wachsen eines Kristallteilchens in seinen Lösungen ist eine interessante Tatsache, über deren Ursache nachzudenken lohnt. Aus welchem Grunde bewirkt der Keim einzig und allein die Anlagerung von Molekülen seiner Art, warum nur von solchen, die mit den seinigen identisch und kongruent sind, während andere — von gewissen Ausnahmen abgesehen — gar nicht gestört werden? Unwillkürlich wird man durch die Tatsachen zu der Annahme geführt, daß die identischen Moleküle ein und desselben Stoffes Resonatoren aufeinander sind, die einander ponderomotorisch beeinflussen, daß das Wachsen eines Kristalles in seiner Lösung also nichts anderes ist als ein Resonanzphänomen.

Resonatoren setzen natürlich Schwingungen voraus; man kann entweder an Oszillationen der Atome im Molekül oder vielleicht noch mehr an elektromagnetische Schwingungen denken.

Daß Resonatoren, akustische, hydrodynamische sowie elektromagnetische, ponderomotorische Wirkungen aufeinander ausüben können, hat Lebedew[1]) gezeigt und es ist ihm auch gelungen, die Bedingungen für die Wirkungen aufzufinden. Die gegenseitigen Beeinflussungen der Resonatoren bestehen in Anziehungen, Abstoßungen und Drehungen, und es hat sich herausgestellt, daß sie nur dann zustande kommen, wenn eine kleine Verstimmung zwischen dem ruhenden und dem beweglichen Resonator vorhanden ist. Bei akustischen Resonatoren z. B.

---

1) P. Lebedew, Wied. Ann. **59**, 116, 1896; **62**, 158, 1897.

liegen die Verhältnisse so, daß der Resonator in der unmittelbaren Nähe einer konzentrierten Schallquelle angezogen oder abgestoßen wird, je nachdem er höher oder tiefer gestimmt ist; die Maxima dieser entgegengesetzten Wirkungen liegen in der Nähe der Resonanz. Die Intensität der anziehenden und abstoßenden Wirkungen in ihrer Abhängigkeit von der Größe der Verstimmung gegen die absolute Resonanz zeigt die Figur 35.

Eine solche kleine Verstimmung wäre wohl denkbar, wenn die Schwingungen in Lösung befindlicher Moleküle von denen der Kristallmoleküle etwas abweichen. Das Medium wird sicher nicht ganz ohne Einfluß auf die Schwingungsperiode innerhalb der Moleküle sein.

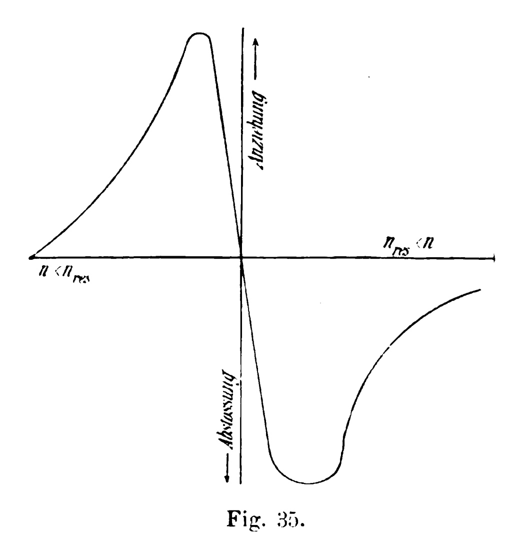


Fig. 35.

Wir wollen von weiteren Spekulationen vorderhand absehen und uns damit begnügen, daß elektromagnetische Eigenschwingungen, Eigenschwingungen von Elektronen innerhalb der Moleküle und Atome, tatsächlich bestehen. Die Vorstellung, daß wir in ihnen auch die Ursachen der molekularen Richtkräfte, welche die Bildung von Kristallen ermöglichen, zu sehen haben, berührt sich übrigens eng mit der von Lehmann schon vor vielen Jahren geäußerten Auffassung, daß die Richtkräfte durch Elektronen bedingt sind, welche in knotenförmigen Bahnen laufen.

Der flüssige und amorphe Zustand ist, wie wir schon oben sahen, danach so aufzufassen, daß in ihnen die Richtkräfte der Oszillatoren nicht

imstande sind, gegenüber den Störungen durch die Wärmebewegung zur Geltung zu kommen. In den amorphen Zuständen sind die Richtkräfte also keineswegs gleich Null; unter ihrem Einfluß bilden sich an vereinzelten Stellen, wo die kinetischen Verhältnisse günstig liegen, kleine orientierte Molekulargruppierungen aus, welche beim Abkühlen auf niedere Temperaturen als Kristallkeime wirken können. Die Zahl der Keime wird mit steigender Temperatur abnehmen.

Die Polymorphie würde man sich sehr gut erklären können durch Annahme mehrerer schwingungsfähiger Elektronen im Molekül (selbst in einatomigen), deren Amplituden verschiedene Temperaturkoeffizienten besitzen, so daß in dem einen Temperaturgebiet die eine, in anderen Temperaturgebieten die andere Schwingung an Intensität überwiegt und so die stabilste Anordnung der Moleküle bewirkt.

Die Unterschiede der polymorphen Formen wären danach nicht durch Unterschiede im Bau der Moleküle, sondern durch quantitative Unterschiede in den Intensitäten von Eigenschwingungen der Elektronen oder vielleicht auch der Atome innerhalb der Moleküle bedingt.

Die hier skizzierte Hypothese würde es gestatten, die Kontinuitätstheorie beizubehalten und sie würde zugleich mit den meisten Tatsachen im Einklang stehen. Ob sie freilich allen gerecht wird, muß die Zukunft lehren.

(Eingegangen 22. Oktober 1909.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen, unselbständige Strömung.

E. Regener, Über die Zählung der α-Teilchen durch die Szintillation und über die Größe des elektrischen Elementarquantums. Berl. Ber. 1909, 948—965.

M. Moulin, Über den wahrscheinlichsten Wert der Atomladung. Radium **6**, 164—165, 1909.

G. Reboul, Réactions chimiques et ionisation. C. R. **149**, 110—113, 1909.

L. Bloch, Sur l'ionisation par voie chimique. C. R. **149**, 278—279, 1909.

H. Geiger, The ionisation produced by an α-particle. Part. I. Proc. Roy. Soc. **82**, 486—495, 1909.

L. Amaduzzi, Pressione e conductibilità elettrica dell'atmosfera. Cim. **17**, 356—360, 1909.

J. Stark, Über die Ionisierung von Gasen durch Licht. Phys. Zeitschr. **10**, 614—623, 1909.

H. Dember, Erzeugung positiver Strahlen durch ultraviolettes Licht. 31 S. Habilitationsschrift Dresden 1909.

M. Tenani, Esperimenti intorno all'effetto della luce sulla conductibilità del vapore di ipoazotide. Lincei Rend. **18**, 16—18, 1909.

A. Gallarotti, Sulla dispersione per evaporazione nei liquidi elettrizzati. Cim. **17**, 348—355, 1909.

C. Gouttefangeas, Sur la conductibilité électrique des flammes salées. Ann. chim. phys. **17**, 515—525, 1909.

H. A. Wilson, The effect of a magnetic field on the electrical conductivity of flame. Proc. Roy. Soc. **82**, 595—598, 1909.

A. Bernini, Fenomeni d'influenza prodotti dai ioni emessi da una fiamma posta in un campo elettrico. Cim. **17**, 300—307, 1909.

M. Moulin, Sur la „recombinaison initiale" des ions produits dans les gaz par les particules α. C. R. **148**, 1757—1759, 1909.

H. A. Erikson, The recombination of the ions in air at different temperatures. Phil. Mag. **18**, 328—336, 1909.

O. Tugman, The effect of electrical oscillations on the conductivity imparted to gases by an incandescent cathode. Phys. Rev. **29**, 154—169, 1909.

J. A. Pollock, A. B. B. Ranclaud and **E. P. Norman,** The discontinuity of potential at the surface of glowing carbon. Phil. Mag. **18,** 229 bis 233, 1909.

L. Tieri, Azione della luce ultravioletta sulla distanza esplosiva nell'aria. Lincei Rend. **18,** 683—687, 1909.

F. K. Richtmeyer, The dependence of the photoelectric current on light intensity. Phys. Rev. **29,** 71—80, 1909.

A. W. Hull, Die Anfangsgeschwindigkeiten der durch ultraviolettes Licht erzeugten Elektronen. Phys. Zeitschr. **10,** 537—542, 1909.

R. Pohl, Über die Abhängigkeit des lichtelektrischen Effektes fester Metalle vom Polarisationszustande des ultravioletten Lichtes. Phys. Zeitschr. **10,** 542—543, 1909. Verh. D. Phys. Ges. **11,** 339—359, 1909.

A. Becker, Über Quecksilberfallelektrizität und den Kontakteffekt zwischen Metallen und Gasen. Ann. d. Phys. **29,** 909—940, 1909.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimm-, Bogenstrom, Funke).

K. Fischer, Ein Beitrag zur geschichteten Entladung in Geißlerröhren: Die Abhängigkeit der Schichtenlänge von Stromstärke, Druck und Gefäßweite bei Stickstoffüllung. 61 S. Diss. Göttingen 1909.

H. V. Gill, On a new kind of glow from palladium in vacuum tubes. Proc. Roy. Soc. **82,** 464—476, 1909.

J. Würschmidt, Über diskontinuierliche Ladungen in Entladungsröhren und die Dauer einer Entladung. Verh. D. Phys. Ges. **11,** 300—309, 1909.

J. Würschmidt, Über die sogenannte Kapazität von Entladungsröhren. Verh. D. Phys. Ges. **11,** 360—368, 1909.

G. Reboul, Entladungen in verdünnten Gasen und Oberflächenwirkungen. Radium **6,** 209—215, 1909.

A. Chassy, Conductibilité d'un gaz à la pression atmosphérique sous l'influence d'une haute tension alternative. C. R. **149,** 28—30, 1909.

A. Occhialini, Constituzione dell'arco voltaico. Lincei Rend. **18,** 672—677, 1909.

A. Occhialini, Ricerche sull'arco elettrico. Cim. **18,** 63—93, 1909.

W. G. Cady and **G. W. Vinal,** On the electric arc between metallic electrodes. Sill. Journ. **28,** 89—102, 1909.

W. G. Cady u. **G. W. Vinal,** Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden. Zweite Mitteilung. Phys. Zeitschr. **10,** 569—576, 1909.

W. G. Cady, On the electric arc between metallic electrodes. Third paper. Sill. Journ. **28,** 239—250, 1909.

W. G. Cady, Über den elektrischen Lichtbogen zwischen Metallelektroden. Dritte Mitteilung. Phys. Zeitschr. **10,** 623—630, 1909.

G. Jäger, Über eine elektrische Spannungsreihe im Lichtbogen. Wien. Ber. **118,** 729—734, 1909.

F. A. Watson, The dielectric strength of compressed air. Journ. Inst. Electr. Engin. **43,** 113—132, 1909.

G. Ceruti, Sul potenziale esplosivo nell'aria compressa. Rend. Lomb. **42,** 476—495, 1909.

J. Kowalski u. **M. Rappel,** Entladungspotentiale bei Wechselstrom; Einfluß der Krümmung der Elektroden auf dieselben. Krak. Anz. 1909, 707—724.

L. Lauer, Über die an einem Teslapole auftretenden Potentiale und das Verhältnis von Funkenschlagweite und Spannung an demselben. 46 S. Diss. Göttingen 1909.

L. Tieri, Azione della luce ultravioletta sulla distanza esplosiva nell'aria. Lincei Rend. **18,** 683—687, 1909.

L. Tieri, Azione della luce ultravioletta sulla distanza esplosiva nell'aria. Cim. **18,** 116—120, 1909.

W. Lebedinski, Die Änderung des Funkenpotentials unter Einwirkung einer Strahlung. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41,** phys. T., 211—213, 1909.

3. Elektrische Strahlen.

A. H. Bucherer, Nachtrag zu meiner Arbeit: „Bestätigung des Relativitätsprinzips." Ann. d. Phys. **29,** 1063, 1909.

A. Bestelmeyer, Bemerkungen zu der Abhandlung Herrn A. Bucherers: „Die experimentelle Bestätigung des Relativitätsprinzips". Ann. d. Phys. **30,** 166—174, 1909.

W. Wilson, On the absorption of homogeneous β-rays by matter and on the variation of the absorption of the rays with velocity. Proc. Roy. Soc. **82,** 612—628, 1909.

J. Becquerel, Über den Einfluß der Kathodenstrahlen auf die Kanalstrahlen. (Antwort auf eine Bemerkung von Herrn A. Bestelmeyer.) Radium **5,** 329, 1908.

A. Righi, Sull' „anodo virtuale" di un tubo di scarica nel campo magnetico. Lincei Rend. **18,** 653—656, 1909.

A. Righi, Nuove ricerche sui raggi magnetici. Cim. **18,** 11—24, 1909.

Gouy, Phénomènes magnéto-anodiques. C. R. **149,** 382—385, 1909.

E. Dorn, Doppler-Effekt bei Kanalstrahlen von Neon. Phys. Zeitschr. **10,** 614, 1909.

H. Dember, Erzeugung positiver Strahlen durch ultraviolettes Licht. 31 S. Habilitationsschrift. Dresden 1909.

J. Stark, Zur Theorie der Zerstäubung durch Atomstrahlen. (Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn Kohlschütter.) Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 509—512, 1909.

F. Fischer, Über Kathodenzerstäubung. (Einige Worte zur Mitteilung V des Herrn Kohlschütter.) Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 512—514, 1909.

L. Houllevigue, Sur les dimensions des éléments matériels projetés par les cathodes. Ann. chim. phys. **17,** 297—313, 1909.

H. Geiger and **E. Mardsen,** On a diffuse reflection of the α-particles. Proc. Roy. Soc. **82,** 495—500, 1909.

H. Geiger, The ionisation produced by an α-particle. Part. I. Proc. Roy. Soc. **82,** 486—495, 1909.

B. Szilard, Sur une méthode d'enregistrement de la longueur du parcours des rayons α et sur une particularité de ce parcours. C. R. **149,** 271 bis 273, 1909.

Blanquies, Comparaison entre les rayons α produits par différentes substances radioactives. C. R. **148,** 1753—1756, 1909.

4. Die Ionen in Metallen.

E. Riecke, Die jetzigen Anschauungen über das Wesen des metallischen Zustandes. Zeitschr. f. Elektroch. **15,** 473—486, 1909.

R. Schenck, Über die Abweichungen vom Gesetze von Wiedemann und Franz bei festen metallischen Lösungen. Zeitschr. f. Elektroch. **15,** 648—652, 1909.

L. S. Mc Dowell, Some electrical properties of selenium. I. Phys. Rev. **29,** 1—36, 1909.

A. H. Pfund, The electrical and optical properties of selenium. Phys. Rev. **28,** 324—336, 1909.

U. del Buono, Impiego dell'aluminio come conduttore elettrico. Atti Assoc. Elettrot. Ital. **13,** 261—289, 1909.

J. J. Kinsky, Die Elektrizitätsleitung in Metallen und Amalgamen. 46 S. Diss. Karlsruhe 1909.

J. Sahulka, Abhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens von Drähten, welche auf Zug beansprucht sind. Elektrot. u. Maschinenbau **27,** 772 bis 773, 1909.

N. Puschin u. **M. Maksimenko,** Die Elektrizitätsleitung im Zusammenhange mit dem thermoelektrischen Verhalten der Legierungen aus Silber und Zink. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41,** chem. T., 500 bis 524, 1909.

B. Kanewski, Thermoelektrische Elemente. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41,** phys. T., 115—130, 1909.

R. L. Pearson, The thermo-E.M.F. of a tantalum-copper couple. Electrician **63,** 594, 1909.

E. Altenkirch, Über den Nutzeffekt der Thermosäule. Phys. Zeitschr. **10,** 560—568, 1909.

W. Frey, Abhängigkeit des Halleffektes von der Temperatur. 62 S. Diss. Leipzig 1909.

G. Moreau, De la diffusion des ions à travers les métaux. C. R. **149,** 118 bis 120, 1909.

5. Ionisation und Strömung in Elektrolyten.

E. H. Riesenfeld, Berechnung der Ionenhydratation aus der Überführungszahl und der Ionenbeweglichkeit. Zeitschr. f. Elektroch. **15,** 654—657, 1909.

A. Coehn, Über optische Wahrnehmbarkeit und elektrische Wanderung gelöster Moleküle. Zeitschr. f. Elektroch. **15,** 652—654, 1909.

A. Campetti, Assorbimento e mobilità degli ioni di didimio. Lincei Rend. **18,** 53—58, 1909.

M. R. Schmidt and **H. C. Jones,** Conductivity and viscosity in mixed solvents containing glycerol. XI. Amer. Chem. Journ. **42**, 37—95, 1909.
F. Körber, Über den Einfluß des Druckes auf das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 212—248, 1909.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

F. Haber u. **Z. Klemensiewicz,** Über elektrische Phasengrenzkräfte. Ztschr. f. phys. Chem. **67**, 385—431, 1909.
R. Lorenz, Die Oxydtheorie der Sauerstoffelektrode. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 661—666, 1909.
J. Billitzer, Zur Abwehr. Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 201—102, 1909.
A. P. Laurie, Die elektromotorische Kraft von Jodkonzentrationsketten, deren eine Elektrode an Jod gesättigt ist. Zeitschr. f. phys. Chem. **67**, 627—639, 1909.
E. Cohen and **W. Tombrock,** The electromotive force of zinc amalgams. Proc. Amsterdam **12**, 98—104, 1909.
W. J. Müller, Zur Passivität der Metalle. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 696 bis 702, 1909.
P. Krassa, Zur Passivität des Eisens. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 490—500, 1909.
A. Schweitzer, Über das elektrochemische Verhalten des Nickels. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 602—610, 1909.
G. Athanasiadis, Influence de la température sur le phénomène de polarisation dans la soupage électrolytique. Journ. de phys. **8**, 675—680, 1909.
R. Beutner, Neue galvanische Elemente. 54 S. Diss. Karlsruhe 1908.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

G. N. Lewis, The fundamental laws of matter and energy. Science **30**, 84 bis 86, 1909.
G. N. Lewis and **R. C. Tolman,** The principle of relativity and non-newtonian mechanics. Proc. Amer. Acad. **44**, 709—724, 1909.
J. Stark, Über Röntgenstrahlen und die atomistische Konstitution der Strahlung. Phys. Zeitschr. **10**, 579—586, 1909.
M. Born, Die Theorie des starren Elektrons in der Kinematik des Relativitätsprinzips. Dem Andenken Hermann Minkowskis gewidmet. Ann. d. Phys. **30**, 1—56, 1909.
A. H. Bucherer, Nachtrag zu meiner Arbeit: „Bestätigung des Relativitätsprinzips". Ann. d. Phys. **29**, 1063, 1909.
U. Cisotti, Sforzi maxwelliani e mezzi elastici. Cim. **18**, 94—106, 1909.
J. D. van der Waals jr., La loi de l'attraction de doublets électriques. Arch. Néerl. **14**, 347—353, 1909.
J. Kunz, On the electron theory of thermal radiation for small values of (λT). Phys. Rev. **28**, 313—323, 1909.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

A. R. Colley, Über den Verlauf der Dispersion im elektrischen Spektrum des Wassers. Phys. Zeitschr. **10**, 471—480, 1909.

S. Hilpert, Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und magnetischen Eigenschaften bei Eisenverbindungen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 293—299, 1909.

P. Pascal, Propriétés magnétiques du carbone et des composés organiques. C. R. **149**, 342—345, 1909.

J. Shukow, Über das magnetische Chromoxyd. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, chem. T., 302—304, 1909.

P. Pascal, Rôle magnétique de l'oxygène dans les composés organiques. C. R. **149**, 508—510, 1909.

P. Weiß, Le ferromagnétisme et l'étude des métaux et alliages. Rev. de Métall. **6**, 680—696, 1909.

A. D. Roß u. **R. C. Gray,** Über die magnetischen Eigenschaften der Legierungen von Mangan, Aluminium und Kupfer. Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 349—352, 1909.

W. Gebhardt, Messung der Magnetisierbarkeit von Mangan. 36 S. Diss. Marburg 1909.

P. N. Beck, Über die spezifische Wärme einiger magnetischer Substanzen. Magnetit, Nickel und Eisen. 49 S. Diss. Zürich 1908.

J. G. Gray and **H. Higgins,** Low temperature experiments in magnetisme. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29**, 287—294, 1909.

M. Otto, Vergleichende magnetische Untersuchungen an Ringen aus Eisen und Eisensiliziumlegierungen. 43 S. Diss. Halle 1909.

E. Gumlich, Die Messung hoher Induktionen. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 597—600, 1909.

E. Salmon, Poles et masses magnétiques polaires dans les aimants longs. Journ. de phys. **8**, 579—594, 1909.

A. Perrier, Les variations thermiques de l'hystérèse tournante et de l'hystérèse alternative. Arch. sc. phys. et nat. **28**, 5—35, 119—149, 237 bis 273, 1909.

A. Campbell, On magnetic testing of iron with alternating current. Electrician **63**, 937—939, 1909.

E. Drago, Sulla misura della variazione di tenacità del ferro nel campo magnetico. Cim. **17**, 378—386; **18**, 58—62, 1909.

H. Zahn, Permeabilität des Eisens bei schnellen Schwingungen. Verh. D. Phys. Ges. **11**, 377—381, 1909.

G. Acolla, Nuove ricerche sull'azione del campo magnetico sui depositi metallici ottenuti per ionoplastica. Cim. **17**, 339—349, 1909.

L. de la Rive, Lignes d'aimantation d'une couche sphérique aimantée par induction magnétique dans un champ uniforme. Journ. de phys. **8**, 670 bis 675, 1909.

L. de la Rive et **Ch. E. Guye,** Sur l'orientation magnétique dans une agglomération de petits aimants. Arch. sc. phys. et nat. **28**, 105—118, 1909.

L. Amaduzzi, Osservazioni sul selenio nel campo magnetico. Cim. **18**, 58 bis 62, 1909.

V. Posejpal, Sur l'influence du champ magnétique sur les différences de potentiel de Volta et sur les forces électromotrices d'aimantation. Ann. chim. phys. **17**, 748—801, 1909.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. Kunz, On the electron theory of thermal radiation for small values of (λ T). Phys. Rev. **28**, 313—323, 1909.

P. Debye, Der Lichtdruck auf Kugeln von beliebigem Material. Ann. d. Phys. **30**, 57—136, 1909.

H. Ley, Über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 274—380, 1909.

H. C. Jones u. **W. W. Strong,** Die Absorptionsspektren gewisser Salzlösungen. Phys. Zeitschr. **10**, 499—503, 1909.

S. H. Wratten and **C. E. K. Mees,** Absorption spectra. Photogr. Journ. **49**, 235—247, 1909.

W. Mies, Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten. 16 S. Diss. Bonn 1909. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 357—368, 1909.

R. A. Houstoun, On the mechanism of the absorption spectra of solutions. Proc. Roy. Soc. **82**, 606—611, 1909.

E. P. Hedley, Spektroskopische Untersuchung isomerisierbarer Nitrokörper im Ultraviolett. Untersuchung über Pseudosäuren. 45 S. Diss. Leipzig 1909.

W. Voigt, Bemerkungen zu der Bernoullischen neuen Methode der Bestimmung der optischen Konstanten von Metallen. Ann. d. Phys. **29**, 956—958, 1909.

A. L. Bernoulli, Die optischen Konstanten einiger fester metallischer Lösungen. Zeitschr. f. Elektroch. **15**, 646—648, 1909.

A. H. Pfund, The electrical and optical properties of metallic selenium. Phys. Rev. **28**, 324—336, 1909.

H. Baumhauer, Kristallographisch-optische Untersuchungen. Zeitschr. f. Krist. **47**, 1—21, 1909.

E. S. Larsen, The relation between the refractive index and the density of some crystallized silicates and their glasses. Sill. Journ. **28**, 263 bis 274, 1909.

D. Vorländer u. **H. Hauswaldt,** Achsenbilder flüssiger Kristalle. Abh. Kais. Leop. Carol. Ak. d. Naturf. **90**, 105—117, 1909.

O. M. Corbino, Le tensioni create in un corpo elastico dalle distorsioni di Volterra e la conseguente doppia rifrazione accidentale. Cim. **17**, 361 bis 370, 1909.

G. C. Trabacchi, I fenomeni di doppia rifrazione accidentale prodotti dalle tensioni create in un corpo elastico dalle distorsioni di Volterra. Cim. **17**, 371—377, 1909.

H. Großmann, Über anomale Rotationsdispersion. Chem. Ber. **42**, 2646 bis 2648, 1909.

E. Fischer u. **E. Flatau,** Optisch aktive Propylisopropylcyanessigsäure. Berl. Ber. 1909, 876—883.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

R. A. Houstoun, A negative attempt to detect fluorescence absorption. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29**, 401—413, 1909.

R. C. Gibbs, The effect of temperature on fluorescence and absorption. I. Fluorescence and absorption of canary glass at high temperature. Phys. Rev. **28**, 361—376, 1909.

P. Lenard, H. K. Onnes and **W. E. Pauli,** The behaviour of the phosphorescent sulphides of the alkaline earths at various temperatures and particularly at very low temperatures. Proc. Amsterdam **12**, 157—174, 1909.

J. Dzierzbicki u. **J. Kowalski,** Über die Phosphoreszenz von organischen Substanzen bei niedrigen Temperaturen. Krak. Anz. 1909, 724—731.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Studies in luminescence. IX. A spectrophotometric study of certain cases of cathodo-luminescence. Phys. Rev. **28**, 349—360, 1908.

L. Vanino u. **E. Zumbusch,** Über die Bologneser Leuchtsteine. Journ. f. prakt. Chem. **80**, 69—86, 1909.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

A. Garbasso, Su la teoria degli spettri a doublets. Cim. **17**, 293—299, 1909.

E. Bauer, Sur la température de la flamme oxhydrique. C. R. **148**, 1756 bis 1757, 1909.

H. Schmidt, Prüfung der Strahlungsgesetze der Bunsenflamme. Ann. d. Phys. **29**, 971—1028, 1909.

R. W. Wood, The absorption, fluorescence, magnetic rotation and anomalous dispersion of mercury vapour. Phil. Mag. **18**, 240—249, 1909.

R. W. Wood, Absorption, Fluoreszenz, magnetische Rotation und anomale Dispersion des Quecksilberdampfes. Phys. Zeitschr. **10**, 466—471, 1909.

R. Ladenburg, Über Absorption und Magnetorotation in leuchtendem Wasserstoff. Phys. Zeitschr. **10**, 497—499, 1909.

St. Loria, Bestimmung der Dispersion des Lichtes in nicht leuchtendem, gesättigtem Natriumdampf von der Temperatur 385° C. Krak. Anz. 1909, 39—60.

R. Rossi, The effect of pressure on the band spectra of the fluorides of the metals of the alkaline earths. Proc. Roy. Soc. **82**, 518—523, 1909.

A. S. King, A further study of the *H* and *K* lines of calcium. Astrophys. Journ. **29**, 381—389, 1909.

P. G. Nutting and **O. Tugman,** Variation in relative intensity of helium lines. Nat. **81**, 189, 1909.

H. Finger, Ein Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Mediums auf die Linien in Funkenspektren. 55 S. Diss. Münster i. W. 1909. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 329—356, 1909.

A. Zehden, Über die relative Helligkeit der Farben elektrisch glühender Gase bei Wechsel von Druck und Stromstärke. 30 S. Diss. Rostock 1909.

L. Janicki, Die Beschaffenheit der Spektrallinien der Elemente. I. Ann. d. Phys. **29**, 833—868, 1909.

H. Nagaoka, Über die Struktur der Spektrallinien des Quecksilbers. Phys. Zeitschr. **10**, 609—614, 1909.

H. Nagaoka, On the complex structure of some spectrum lines of mercury. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **5**, 2—10, 1909.

L. Börsch, Das Bandenspektrum des Bariums und Untersuchungen über die Struktur der Banden in den Verbindungsspektren von Bariumhalogenverbindungen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 297—326, 1909.

C. C. Trowbridge, Change of intensity and rate of decay of gas phosphorescence with variation of gas pressure. Phys. Rev. **28**, 386—388, 1909.

J. Barnes, The new lines in the spectrum of calcium. Astrophys. Journ. **30**, 14—19, 1909.

F. L. Cooper, Measurements of wave-lengths of the spark spectra of chromium and calcium; also of the arc spectra of cerium and thorium; together with a study of the possible influence of variations of current, capacity, etc., in the spark circuit. Astrophys. Journ. **29**, 329—364, 1909.

H. Stiles, A determination of wave-lengths (international system) for the arc and spark spectrum of mercury. Astrophys. Journ. **29**, 48—61, 1909.

H. Konen, The arc spectrum of iron. Astrophys. Journ. **29**, 327, 1909.

G. Eberhard, Über das Bogenspektrum des Yttriums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 245—253, 1909.

M. Lowry, A method of producing an intense cadmium spectrum, with a proposal for the use of mercury and cadmium as standards in refractometry. Phil. Mag. **18**, 320—327, 1909.

A. de Gramont et **Ch. de Watteville,** Sur le spectre ultraviolet de bandes du phosphore. C. R. **149**, 263—266, 1909.

A. de Gramont, Recherches sur les spectres de dissociation dans la partie visible et dans l'ultra-violet. Ann. chim. phys. **17**, 437—477, 1909.

R. Schillinger, Die Funkenspektren des Kaliums und Natriums. Wien. Ber. **118**, 605—627, 1909.

J. M. Eder u. **E. Valenta,** Wellenlängenmessungen im roten Bezirke der Funkenspektren. Wien. Ber. **118**, 511—524, 1909.

L. Stüting, Untersuchungen über den roten Teil der Bogenspektren von Nickel, Kobalt und Chrom. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 73—87, 1909.

F. Handke, Untersuchungen im Gebiete der Schumann-Strahlen. 41 S. Diss. Berlin 1909.

W. J. Humphreys, On the radiation exponent of dry air. Astrophys. Journ. **30**, 20—25, 1909.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

J. Chaudier, Relation entre la biréfringence électrique des liqueurs mixtes et la biréfringence optique des constituants solides de ces liqueurs. C. R. **149**, 202—204, 1909.

O. D. Tauern, Über das Auftreten des Kerr-Phänomens in Gläsern. 45 S. Diss. Freiburg 1909.

R. Ladenburg, Über Absorption und Magnetorotation in leuchtendem Wasserstoff. Phys. Zeitschr. **10**, 497—499, 1909.

P. Zeeman, Changement de longueur d'onde de la raie médiane d'un triplet dans un champ magnétique. Arch. Néerl. **14**, 267—277, 1909.

O. v. Baeyer u. **E. Gehrcke,** Über den Zeemaneffekt in schwachen Magnetfeldern. Ann. d. Phys. **29**, 941—955, 1909.

H. Nagaoka, Difference between longitudinal and transversal Zeemaneffects in helium lines. Nat. **81**, 188, 1909.

M. Tenani, Sul comportamento magnetico-ottico della linea 64 del magnesio. Lincei Rend. **18**, 677—683, 1909.

A. S. King, The Zeemaneffect for titanium. Astrophys. Journ. **30**, 1—13, 1909.

J. Becquerel, Contribution à la connaissance du phénomène de Zeeman dans les cristaux. Versl. Amsterdam 1909, 146—150.

J. Becquerel, Sur l'existence, dans la décomposition magnétique des bandes d'absorption d'un cristal uniaxe, de dissymétries de positions observées parallèlement aux lignes de force, du champ et à l'axe optique du cristal. C. R. **149**, 200—202, 1909.

H. Behrens, Über magnetische Zirkularpolarisation in Metallen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**, 207—219, 221—245, 1909.

P. Th. Muller et **M. Thouvenot,** Changements tautomériques décelés à l'aide du pouvoir rotatoire magnétique. C. R. **149**, 32—34, 1909.

A. Cotton et **H. Mouton,** Variation, avec la température, de la biréfringence magnétique des composés aromatiques. Corps surfondus et corps à l'état vitreux. C. R. **149**, 340—342, 1909.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

J. Stark, Über Röntgenstrahlen und die atomistische Konstitution der Strahlung. Phys. Zeitschr. **10**, 579—586, 1909.

H. Zuppinger, Zur Absorption der Röntgenstrahlen. Vierteljahrschr. Naturf.-Ges. Zürich **52**, 249—265, 1908.

A. S. Eve, Primary and secondary gamma rays. Phil. Mag. **18**, 275—291, 1909.

W. Loewinthal, Über die Röntgenlumineszenz der Kalziumwolframate und einiger anderer röntgenlumineszierender Körper. 46 S. Diss. Freiburg (Schweiz) 1908.

J. H. Gardiner, Röntgen rays from a tube with magnetically deflected cathode focus. Journ. Röntgen Soc. **5**, 80—81, 1909.

F. Klingelfuß, 1. Über ein neues Verfahren zur kontinuierlichen Ablesung der Härte einer Röntgenröhre. 2. Über ein neues Meßverfahren zur Dosierung der Röntgenstrahlen mittels Strom- und Spannungsmessung an der gedämpften Welle. Verh. D. Röntgen-Ges. **4**, 11 S.

F. Klingelfuß, Die Änderung der Röntgenstrahlhärte durch die elektrische Spannung bei einer Röntgenröhre. Verh. D. Röntgen-Ges. **5**, 8 S.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

L. Dubreuil, Les vrais valeurs des poids atomiques. III. Les déterminations de Stas (suite). Bull. soc. chim. **5**, 715—722, 852—859, 860—865, 1909.

G. D. Hinrichs, Sur la méthode pratique du calcul simultané des poids atomiques: résultats généraux. C. R. **148,** 1760—1763, 1909.

G. D. Hinrichs, Sur une solution proposée pour l'équation de condition relative au calcul des poids atomiques. C. R. **149,** 124—125, 1909.

Ph. A. Guye, Atomgewichtsbestimmungen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **64,** 1 bis 28, 1909.

W. Wenz, Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Kaliumdampf und die daraus folgende Einatomigkeit seiner Molekeln. 69 S. Diss. Marburg 1909.

F. Wenzel, Zur Spaltung des Ytterbiums. Zeitschr. f. anorg. Chem. **64,** 119—120, 1909.

W. Kurbatow, Zur Frage nach dem Begriffe „Element". Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41,** chem. T., 304—310, 1909.

W. Biltz, Zur Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Valenz in heterogenen Systemen. Zeitschr. f. phys. Chem. **67,** 561—593, 1909.

G. Struth, Über Beziehungen zwischen Löslichkeit und chemischer Konstitution. 51 S. Diss. Gießen 1909.

G. Tammann, Über die Konstitution der Metallegierungen. Phys. Zeitschr. **10,** 519—524, 1909. Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 486—489, 1909.

S. Hilpert, Über Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und magnetischen Eigenschaften bei Eisenverbindungen. Verh. D. Phys. Ges. **11,** 293—299, 1909.

H. Ley, Über die Beziehungen zwischen Lichtabsorption und chemischer Konstitution bei organischen Verbindungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **6,** 274—380, 1909.

St. Meyer, Observations on the periodic system of the elements, and an attempt of classifying the radioelements in the same. Ion **1,** 249—259, 1909.

15. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

E. H. Riesenfeld u. **B. Weinhold,** Anodische Bildung von Wasserstoffsuperoxyd. Chem. Ber. **42,** 2977—2981, 1909.

G. v. Hevesy, Über die schmelzelektrolytische Abscheidung der Alkalimetalle aus Ätzalkalien und die Löslichkeit dieser Metalle in der Schmelze. Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 529—536, 1909.

G. Birstein, Beitrag zur Elektrolyse der Alkalisalze im festen Zustande. 86 S. Diss. Karlsruhe 1909.

A. Pfaff, Über den Schwefelgehalt des Elektrolyteisens. Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 703—705, 1909.

F. Bergius u. **P. Krassa,** Die Angreifbarkeit von Eisen durch Wechselstrom und durch mehrfach umgepolten Gleichstrom. Zeitschr. f. Elektrochem. **15,** 712—717, 1909.

P. Krassa, Das elektromotorische Verhalten des Eisens mit besonderer Berücksichtigung der alkalischen Lösungen. 82 S. Diss. Karlsruhe 1909.

16. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen. (Wiedervereinigung, Adsorption, Kondensation.)

E. Commanducci, Influenza delle scariche elettriche oscure sopra alcuni miscugli di gas e vapori. Rend. di Napoli **15**, 15—17, 1909.

G. W. Morden, Die Stickoxydbildung aus Luft mit Hilfe einer Gleichstromentladung niedriger Spannung unter vermindertem Druck. 52 S. Diss. Karlsruhe 1909.

O. Kausch, Neuerungen auf dem Gebiete der elektrischen Ozonerzeugung. Elektroch. Zeitschr. **16**, 95—98, 129—131, 161—165, 1909.

J. Stark, Zur Theorie der Zerstäubung durch Atomstrahlen. (Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn Kohlschütter.) Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 509—512, 1909.

F. Fischer, Über Kathodenzerstäubung. (Einige Worte zur Mitteilung V des Herrn Kohlschütter.) Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 509—512, 1909.

L. Houllevigue, Sur les dimensions des éléments matériels projetés par les cathodes. Ann. chim. phys. **17**, 297—313, 1909.

M. Kernbaum, Action chimique sur l'eau des rayons pénétrants du radium. C. R. **149**, 116—117, 1909.

W. Ramsay u. **F. L. Usher,** Über die Einwirkung der Radiumemanation auf die Elemente der Kohlenstoffgruppe. Chem. Ber. **42**, 2930—2931, 1909.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

A. Byk, Über die Differentialgleichung der umkehrbaren photochemischen Reaktion. Phys. Zeitschr. **10**, 480—483, 1909.

H. Herchfinkel, La décomposition de l'acide carbonique par les rayons ultraviolets. C. R. **149**, 395—396, 1909.

A. Coehn u. **A. Wassiljewa,** Über das Lichtgleichgewicht des Chlorwasserstoffs. Chem. Ber. **42**, 3183—3186, 1909.

M. Kernbaum, Décomposition de l'eau par les rayons ultraviolets. C. R. **149**, 273—275, 1909.

Maurain et **Warcollier,** Action des rayons ultraviolets sur le cidre en fermentation. C. R. **149**, 155—157, 1909.

A. P. H. Trivelli, Contribution à une théorie du processus de maturation des sels haloides d'argent. Arch. Néerl. **14**, 339—346, 1909.

J. M. Eder, Über optische Sensibilisierung und über die Lage des Empfindlichkeitsmaximums der Chlorsilbergelatine. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7**, 253—256, 1909.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

St. Meyer, Observations on the periodic system of the elements and an attempt of classifying the radioelements in the same. Ion **1**, 249—259, 1909.

F. H. Loring, Relations between the inactive gases and the radioactive elements. Chem. News **100**, 37—39, 1909.

J. Aitken, On a simple radioscope and a radiometer for showing and measuring radioactivity. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **29**, 471—480, 1909.

E. Lagrange, Elektrisches Meßverfahren für radioaktive Strahlungen. Phys. Zeitschr. **10**, 543—547, 1909.

A. Tschugaew u. **W. Pokrowski,** Zur Theorie des Spinthariskops. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **41**, chem. T., 298—301, 1909.

L. Kolowrat, Tabelle von Exponentialfunktionen, gültig für die Radiumemanation. Radium **6**, 193—195, 1909.

19. Wärme und Strahlung aus radioaktiven Stoffen.

E. Regener, Über Zählung der α-Teilchen durch die Szintillation und über die Größe des elektrischen Elementarquantums. Berl. Ber. 1909, 948—965.

H. Geiger, The ionisation produced by an α-particle. Part. I. Proc. Roy. Soc. **82**, 486—495, 1909.

H. Geiger and **E. Mardsen,** On a diffuse reflection of the α-particles. Proc. Roy. Soc. **82**, 495—500, 1909.

Blanquies, Comparaison entre les rayons α produits par différentes substances radioactives. C. R. **148**, 1753—1756, 1909.

B. Szilard, Sur une méthode d'enregistrement de la longueur du parcours des rayons α et sur une particularité de ce parcours. C. R. **149**, 271 bis 273, 1909.

T. Bialobjeski, Action des rayons α sur les diélectriques solides. C. R. **149**, 120—122, 1909.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

St. Meyer, Bericht über das Uran und seine ersten Zerfallsprodukte. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 381—408, 1909.

B. Keetman, Über Ionium. Jahrb. d. Rad. u. El. **6**, 265—274, 1909.

H. Herchfinkel, Sur le dégagement d'émanation de radium. C. R. **149**, 275—278, 1909.

R. W. Gray and **W. Ramsay,** Flüssige und feste Radiumemanation. Proc. Chem. Soc. **26**, 82—83, 1909.

L. Wertenstein, Action de la pésanteur sur l'activité induite du radium. C. R. **149**, 268—271, 1909.

S. Ruß u. **W. Makower,** Die Ausstoßung radioaktiver Materie bei den Umwandlungen des Radiums. (Erwiderung auf die Bemerkung von Otto Hahn und Lise Meitner zu unserer Arbeit.) Phys. Zeitschr. **10**, 568, 1909.

E. Gleditsch, Über den Radium- und Urangehalt radioaktiver Mineralien. Radium **6**, 165—166, 1909.

E. Gleditsch, Sur le rapport entre l'uranium et le radium dans les minéraux radioactifs. C. R. **149**, 267—268, 1909.

D. Strömholm u. **The Svedberg,** Untersuchungen über die Chemie der radioaktiven Grundstoffe. II. Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 197—206, 1909.

G. Bruhat, Untersuchungen über den Diffusionskoeffizienten der Aktiniumemanation. Rad. **6**, 67—73, 1909.

J. C. Mc Lennan, On the radioactive deposits from actinium. Phys. Rev. **28**, 379—382, 1909.

R. J. Strutt, Rate of helium production from the complete series of uranium products. Nat. **81**, 158, 1909.

B. Szilard, Sur une nouvelle méthode de séparation de l'uranium *X* et sur l'activité relative de ce corps. C. R. **149**, 113—115, 1909.

M. Levin u. **R. Ruer,** Zur Kenntnis der Radioaktivität der gewöhnlichen Materie. Phys. Zeitschr **10**, 576—579, 1909.

É. Henriot et **G. Vavon,** Sur la radioactivité des sels de potassium. C. R. **149**, 30—32, 1909.

W. W. Strong, Experiments on the radioactivity of erbium, potassium and rubidium compounds. Amer. Chem. Journ. **42**, 147—150, 1909.

W. W. Strong, On the possible radioactivity of erbium, potassium and rubidium. Phys. Rev. **29**, 170—173, 1909.

E. H. Büchner, On the radioactivity of rubidium compounds. Proc. Amsterdam **12**, 154—157, 1909.

21. Wirkungen der Strahlen radioaktiver Stoffe.

H. Geiger, The ionisation produced by an α-particle. Part. I. Proc. Roy. Soc. **82**, 486—495, 1909.

T. Bialobjeski, Action des rayons α sur les diélectriques solides. C. R. **149**, 120—122, 1909.

T. Bialobjeski, Sur l'ionisation de la paraffine à différentes températures. C. R. **149**, 279—281, 1909.

B. Hodgson, The conductivity of dielectrics under the action of radium rays. Phil. Mag. **18**, 252—258, 1909.

M. Kernbaum, Action chimique sur l'eau des rayons pénétrants du radium. C. R. **149**, 116—117, 1909.

W. Ramsay u. **F. L. Usher,** Über die Einwirkung der Radium-Emanation auf die Elemente der Kohlenstoffgruppe. Chem. Ber. **42**, 2930—2931, 1909.

St. Meyer, Über das Verhalten von Kunzit unter Einwirkung von Becquerelstrahlung. Phys. Zeitschr. **10**, 483—484, 1909.

C. Doelter, Über den Einfluß der Radiumstrahlen auf die Mineralfarben. Tschermaks Mitt. **28**, 8 S., 1909.

22. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

M. Levin u. **R. Ruer,** Zur Kenntnis der Radioaktivität der gewöhnlichen Materie. Phys. Zeitschr. **10**, 576—579, 1909.

É. Henriot et **G. Vavon,** Sur la radioactivité des sels de potassium. C. R. **149**, 30—32, 1909.

W. W. Strong, Experiments on the radioactivity of erbium, potassium and rubidium compounds. Amer. Chem. Journ. **42**, 147—150, 1909.

W. W. Strong, On the possible radioactivity of erbium, potassium and rubidium. Phys. Rev. **29**, 170—173, 1909.

E. H. Büchner, On the radioactivity of rubidium compounds. Proc. Amsterdam **12**, 154—157, 1909.

H. Wieprecht, Die radioaktiven Eigenschaften einiger Solquellen Nord- und Mitteldeutschlands. 51 S. Diss. Halle 1909.

Autoren- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht.)

Druck von August Pries in Leipzig.



